PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 22. 15. November 1919. 20. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 24 am 30. November 1919.

INHALT:

Originalmitteilungen:
A. Byk, Die Integration der thermodynamischen Differentialgleichung von Helmholtz nach dem Nernstschen Wärmetheorem. S. 505.
W. Steubing, Eine diamagnetische Erscheinung in leuchtendem Stickstoff und magnetisches Verhalten seiner Bandenspektra. S. 512.
S. Wiesner, Über das Prinzip der singulären Lösungen. S. 519.
P. Schreiber, Eine genaue Formel für die Sättigungsspannung des Wasserdampfes zwischen 0 und 50° C. S. 521.
Zusammenfassende Bearbeitungen:
E. Schrödinger, Der Energieinhalt der Festkörper im Lichte der neueren Forschung. (Schluß.) S. 523.
Besprechungen:
H. Brick, Drähte und Kabel. S. 527.
H. Egerer, Ingenieur-Mechanik. I. S. 527.
M. Grübler, Lehrbuch der technischen Mechanik. I. S. 527.
R. v. Mises, Fluglehre. S. 527.
Personalien. S. 528.
Angebote. S. 528.
Gesuche. S. 528.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Integration der thermodynamischen Differentialgleichung von Helmholtz nach dem Nernstschen Wärmetheorem.

Von A. Byk.

Das Nernstsche Wärmetheorem läßt sich so formulieren[1]), daß man die Helmholtzsche Differentialgleichung

$$A - U = T\frac{dA}{dT}, \qquad (1)$$

die die beiden Hauptsätze der Thermodynamik zusammenfaßt[2]) mit der Nebenbedingung

$$\frac{dA}{dT}_{(T=0)} = 0 \qquad (2)$$

integriert. (A ist die maximale Arbeit des betreffenden Vorganges, U die Wärmetönung, T die absolute Temperatur.) Das allgemeine Integral von (1) ist

$$A = -T\int\frac{U}{T^2}dT + a_0 T,$$

wobei a_0 die willkürliche Konstante der Differentialgleichung erster Ordnung (1) darstellt. Setzt man U als Temperaturfunktion für konstanten Druck in der Form einer Potenzreihe mit einer unbestimmten, aber endlichen Anzahl von Gliedern an:

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \varkappa_1 T^3 + \varkappa_2 T^4 + \ldots, \qquad (3)$$

so ergibt[3]) die Bedingung (2) die Forderung $\alpha = a_0 = 0$. Man erhält so A in der Form eines unbestimmten Integrals mit wegfallender Konstante, wofür Nernst[4]) sich der Schreibweise bedient:

$$A = -T\int^T\frac{U}{T^2}dT. \qquad (4)$$

Diese soll angeben, daß der Ausdruck unter dem Integralzeichen unbestimmt zu integrieren und die obere Grenze T in den so gewonnenen Ausdruck einzusetzen ist.

Das Fehlen einer unteren Grenze ist, wie Nernst[1]) selbst bemerkt, ein Mangel der Formulierung und macht insbesondere die anschauliche Deutung des Integrals als Flächeninhalt unmöglich. Eine solche erscheint zunächst nur ausführbar, wenn man in der Entwicklung von U nach (3) das erste Glied absondert und schreibt[2]):

$$A = U_0 - \Sigma\nu F, \qquad (5)$$

wobei

$$F = T\int_0^T\frac{E}{T^2}dT,\; E = \int_0^T C_p dT.$$

Die Summation ist über sämtliche bei der Reaktion beteiligte Substanzen auszuführen; die Molekülzahlen ν der ursprünglichen Substanzen sind positiv, die der entstehenden negativ zu rechnen. Die Molekularwärmen bei konstantem Druck C_p stehen zu den Koeffizienten der Entwicklung (3) in der Beziehung:

$$\Sigma\nu C_p = 2\beta T + 3\varkappa_1 T^2 + 4\varkappa_2 T^3 + \ldots .$$

In den Ausdrücken F hat man die gewünschte untere Grenze und kann somit die Bestimmung von A bis auf den Summanden U_0 auf die Auswertung von Flächeninhalten zurückführen[3]).

Es fragt sich, ob es nicht möglich ist, auch ohne Abtrennung von U_0 für das Integral der rechten Seite von (4) eine untere Grenze anzugeben. Da der Wert des unbestimmten Integrals an der unteren Grenze verschwinden soll, so ist die zugehörige Temperatur T' durch die Gleichung gegeben:

1) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle 1918, S. 191.
2) Helmholtz, Gesammelte Abhandlungen II, S. 969.
3) Nernst, a. a. O., S. 67.
4) Nernst, a. a. O., S. 191.

1) a. a. O.
2) Nernst, a. a. O., S. 95.
3) Nernst, a. a. O., S. 80.

$$\int^{T'} \frac{U}{T^2} dT = 0. \qquad (6)$$

Nach dem Ansatz (3) ($\alpha = 0$) ist

$$\int^{T'} \frac{U}{T^2} dT = -\frac{U_0}{T'} + \beta T' + \tfrac{1}{2} \varkappa_1 T'^2 + + \tfrac{1}{3} \varkappa_2 T'^3 + \dots \qquad (7)$$

Bringt man alle Glieder der rechten Seite von (7) auf den Generalnenner T', so ist nach (6) zu fordern, daß der entstehende Quotient zweier ganzer rationaler Funktionen von T' verschwindet. Diese Forderung kommt, da Zähler und Nenner für $U_0 \gtrless 0$ keinen gemeinschaftlichen Teiler besitzen, darauf hinaus, daß der Zähler verschwindet, sofern der Grad der Funktion im Zähler größer ist als derjenige der Funktion im Nenner[1]). Das wird aber stets der Fall sein, wenn nicht etwa alle Koeffizienten $\beta, \varkappa_1, \varkappa_2, \dots$ verschwinden. Wir können die Forderung (6) im allgemeinen also schreiben:

$$U_0 - \beta T'^2 - \sum_{n=1,2,\dots m} \frac{\varkappa_n}{n+1} T'^{(n+2)} = 0, \qquad (8)$$

wenn die Entwicklung von U mit dem Gliede $\varkappa_m T^{m+2}$ abschließt.

Ist speziell $\beta = \varkappa_1 = \dots \varkappa_m = 0$, so lautet die Bedingung (6) $-\frac{U_0}{T'} = 0$. Für diese gebrochene rationale Funktion, bei der der Grad des Nenners höher ist als der des Zählers, wird der Grad durch denjenigen des Nenners angegeben[2]). Der Grad der gebrochenen Funktion ist also 1. Sie nimmt den Wert Null daher einmal an, und zwar für $T' = \infty$. Ist demnach U im besonderen Falle von der Temperatur unabhängig und damit das Berthelotsche Prinzip bei beliebiger Temperatur erfüllt, so wird die untere Integrationsgrenze in (4) $T' = \infty$. Man kann also nicht, wie es z. B. Sackur[3]) tut, bei Mitberücksichtigung des ersten Gliedes der Entwicklung von U mit der unteren Grenze Null rechnen, die nach Absonderung von U_0 in F eingeführt werden darf.

Verschwinden, wie es im allgemeinen der Fall sein wird, nicht alle Koeffizienten von β bis $\varkappa_m$, so werden $m+2$ Werte von T' durch die wegen $\alpha = 0$ rein algebraische Gleichung (8) gegeben. Ohne die das Nernstsche Wärmetheorem enthaltende Gleichung (2) würde α nicht allgemein verschwinden. Die Gleichung (8) würde dann noch ein logarithmisches Glied enthalten, und man könnte nicht mehr ohne weiteres behaupten, daß für beliebige Werte der Koeffizienten auch nur eine Wurzel von (8), d. h. eine mögliche untere Grenze für das Integral $\int \frac{U}{T^2} dT$ existierte. Die Existenz einer solchen unteren Grenze ist also an die Gültigkeit des Nernstschen Wärmetheorems geknüpft. Ist aber $\alpha = \alpha_0 = 0$, so können wir einen beliebigen der $m+2$ Werte von T' als untere Grenze des Integrals wählen. Solange auch nur einer der Werte T' reell und positiv ist, ergibt sich die Darstellung von

$$\int_{T'}^{T} \frac{U}{T^2} dT$$

bzw. A als Flächeninhalt ohne weiteres.

Die T' brauchen aber nicht positiv und reell zu sein. In dem einfachsten Falle, in dem sich $U = U_0 + \beta T^2$ setzen läßt, hängt die Realität von T' von dem Vorzeichen von $\frac{U_0}{\beta}$ ab. Für $\frac{U_0}{\beta} > 0$ (Umwandlungspunkt des Schwefels, Hydratation von Kupfersulfat[1]) ist T' reell, für $\frac{U_0}{\beta} < 0$ (Hydratation von Ferrozyankalium[2]) imaginär. Im allgemeinen werden wir es also auch mit komplexen Werten der unteren Grenze T' zu tun haben, deren reeller Anteil positiv oder negativ sein kann. Die Einführung von komplexen Temperaturen ist natürlich ein rein mathematisches Hilfsmittel und bedeutet in keiner Weise eine physikalische Erweiterung des Temperaturbegriffes. Die Flächenstücke, die das Integral[3])

$$\int_{T'}^{T} \frac{U}{\Theta^2} d\Theta$$

zusammensetzen, werden sich auch sämtlich als reell erweisen, und das Resultat stimmt in jedem einzelnen Falle mit Gleichung (4) überein. Der Fall liegt hier ähnlich wie bei der formellen Einführung komplexer Integrale zur Auflösung der Differentialgleichung der elastischen Schwingung[4]).

1) Siehe z. B. Burkhardt, Analytische Funktionen einer komplexen Veränderlichen (4. Aufl., Leipzig 1912), S. 151.

2) Burkhardt, a. a. O.

3) Thermochemie u. Thermodynamik (Berlin 1912), S. 317.

1) Nernst, a. a. O., S. 87.

2) Nernst, a. a. O., S. 93.

3) Wir bezeichnen die unabhängige Veränderliche, wenn wir jetzt auch komplexe Werte mit in Betracht ziehen, allgemein mit Θ, indem wir das Zeichen T nach wie vor für die reelle obere Grenze des Integrals auf der rechten Seite von (4) reservieren.

4) Vgl. z. B. Helmholtz, Vorlesungen über die Dynamik diskreter Massenpunkte, Leipzig 1898, S. 68.

Wir haben es nunmehr also mit dem Integral einer Funktion komplexen Argumentes zu tun. Ein solches können wir nicht mehr ohne weiteres gleich der Differenz der nach den Regeln für Funktionen reeller Argumente gebildeten Werte des unbestimmten Integrals an den beiden Grenzen setzen. Es kann vielmehr noch vom Integrationswege abhängig sein. Nun läßt sich das Integral wie bei Funktionen reeller Argumente berechnen für Wertebereiche der komplexen Veränderlichen, in denen die Integralfunktion eine sogenannte reguläre Funktion dieser komplexen Veränderlichen ist[1]). Hierzu ist nur erforderlich[2]), daß für jeden Punkt des Bereiches der Differentialquotient dieser Funktion einen bestimmten Wert hat. Diese Eigenschaft aber kommt[3]) jeder rationalen Funktion der komplexen Veränderlichen in jedem Punkte zu, in welchem sie endlich ist. Nun ist die hier in Betracht kommende, nach den Regeln der Integralrechnung für reelle Veränderliche gebildete Integralfunktion:

$$-\frac{U_0}{\Theta}+\beta\Theta+\sum_{n=1,2,\ldots m}\frac{x_n}{n+1}\,\Theta^{n+1}. \qquad (9)$$

Die Funktion (9), als Funktion der komplexen Veränderlichen $\Theta = x + iy$ betrachtet, ist ebenso wie auch der Integrand nach dem angegebenen Kriterium für alle Punkte mit Ausnahme von $\Theta = 0$ und $\Theta = \infty$ regulär. Die Differenz der Werte von (9), genommen an den beiden Grenzen T und T', stellt also den Wert des Integrals

$$\int_{T'}^{T}\frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta$$

für beliebige Integrationswege vor, sofern sie nicht gerade durch die Punkte $\Theta = 0$ oder $\Theta = \infty$ hindurchgehen. Der Punkt $\Theta = 0$ ist ein sogenannter Pol der Funktion (9) sowie des Integranden. Es seien $T\vartheta T'$ und $T\vartheta' T'$ in der Ebene der komplexen Veränderlichen Θ (Fig. 1) zwei verschiedene, im Endlichen ver-

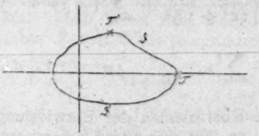


Fig. 1.

bleibende Integrationswege, die den Wert 0 einschließen, in dem die Integralfunktion, wie angegeben, nicht regulär ist. Dann gilt zwar immer noch, daß für jeden der beiden Wege das Integral gleich der Differenz der Werte der Integralfunktion an den beiden Grenzen ist. Aber diese könnten möglicherweise mehrdeutig sein, und es könnten für die beiden Wege nicht die gleichen Werte in Betracht kommen. Geht man von einem bestimmten Werte der Integralfunktion in T aus, nämlich dem eindeutigen Werte von (9) für das reelle Argument T, so werden sich die auf den beiden verschiedenen Wegen in T' erreichten Werte der Integralfunktion unterscheiden um $2\pi i$ mal dem Residuum des Integranden im Pole $\Theta = 0$[1]). Das Residuum ist der Koeffizient von Θ^{-1} in der Entwicklung von $\frac{U}{\Theta^2}$ nach Potenzen von Θ. Dieser Koeffizient ist aber $\alpha = 0$. Die Integrale auf den beiden Integrationswegen werden also identisch. Die Integralfunktion ist auch für komplexe Werte von Θ eindeutig. Dieser eindeutige Wert ist gleich der Funktion (9), genommen für komplexes Argument. Es wird also auch für komplexe Θ sein

$$A = -T\int_{T'}^{T}\frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta = -T\int^{T}\frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta + T\int^{T'}\frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta,$$

und die Bedingung dafür, daß

$$A = -T\int^{T}\frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta,$$

wird auch hier sein

$$\int^{T'}\frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta = 0.$$

Diese Bedingung wird durch die im allgemeinen komplexen Wurzeln der Gleichung (8) erfüllt.

Wenn man auch nur eine dieser $m+2$ Wurzeln ermittelt hat, kann man nunmehr A bzw.

$$\int^{T}\frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta$$

als Flächeninhalt deuten. Der Integrationsweg ist willkürlich, sofern man die Punkte $\Theta = 0$ und $\Theta = \infty$ vermeidet. Für eine untere Grenze $T' = a + bi$, für die $a > 0$, wollen wir ihn so wählen, daß wir von T aus in der Θ-Ebene auf der reellen Achse bis zu dem Punkte $\Theta = a$ gehen und von dort aus parallel zur imaginären Achse bis zum Punkte T' (vgl. Fig. 2). Ist T' rein imaginär und positiv, so dürfen wir den Integrationsweg auf der reellen Achse nicht bis $\Theta = 0$ fortsetzen, sondern wir sparen den Nullpunkt durch einen im Quadranten I liegen-

1) Burkhardt, a. a. O., S. 120.
2) Burkhardt, a. a. O., S. 114.
3) Burkhardt, a. a. O., S. 111.

1) Burkhardt, a. a. O., S. 148.

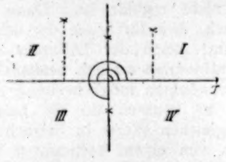


Fig. 2.

den Viertelkreisbogen aus, dessen Radius wir beliebig klein machen können, der aber auch beliebige endliche Werte haben kann. Auf der positiven imaginären Achse gehen wir dann weiter bis zum Punkte T'. Ist $a < 0$, liegt also T' im zweiten oder dritten Quadranten, so wird die Aussparung des Nullpunktes durch einen im ersten und zweiten Quadranten liegenden Halbkreisbogen bewirkt. Ist T' rein imaginär und negativ, so erfolgt die Aussparung durch einen Dreiviertelskreisbogen innerhalb der drei ersten Quadranten.

Für $a > 0$, in welchem Falle wir auf der reellen Achse direkt bis zum Punkte $\Theta = a$ gehen können, zerfällt das Integral

$$\int_{T'}^{T} \frac{U}{\Theta^2} d\Theta$$

in die Teilintegrale

$$\int_{\Theta=a}^{T} \frac{U}{\Theta^2} d\Theta + \int_{T'}^{\Theta=a} \frac{U}{\Theta^2} d\Theta.$$

In dem Integrationsbereiche des zweiten Integrals, in dem der rationale Integrand endlich und darum stetig ist[1]), drückt sich das Integral der Funktion

$$\frac{U}{\Theta^2} = X(x, y) + iY(x, y)$$

des komplexen Arguments $\Theta = x + iy$ folgendermaßen aus[2]):

$$\int_{T'}^{a} \frac{U}{\Theta^2} d\Theta = \int_{a,b}^{a,0} X dx - \int_{a,b}^{a,0} Y dy + + i \int_{a,b}^{a,0} Y dx + i \int_{a,b}^{a,0} X dy. \qquad (10)$$

Da x auf dem ganzen Integrationswege konstant ist, fällt rechts das erste und dritte Integral weg. Also wird das gesamte Integral, wenn wir auch im ersten Teil den reellen Anteil der Integrationsvariablen mit x bezeichnen

$$\int_{T'}^{T} \frac{U}{\Theta^2} d\Theta = \int_{a}^{T} \frac{U}{x^2} dx - \int_{a,b}^{a,0} Y dy + i \int_{a,b}^{a,0} X dy.$$

Da das Integral links und die beiden ersten Integrale rechts reell sind, muß das dritte rein imaginäre Integral rechts wegfallen. Es bleibt:

$$\int^{T} \frac{U}{T^2} dT = \int_{T'}^{T} \frac{U}{\Theta^2} d\Theta = \int_{a}^{T} \frac{U}{x^2} dx - \int_{b}^{0} Y(a, y) dy. \qquad (11)$$

Man braucht also nur die Form von Y aus der gegebenen Form von U herzuleiten, um die das Integral

$$\int^{T} \frac{U}{T^2} dT$$

darstellende Fläche konstruieren zu können.

Nach (3) ist ($\alpha = 0$):

$$\frac{U}{\Theta^2} = \frac{U_0}{\Theta^2} + \beta + \sum_{n=1,2,\ldots m} \varkappa_n \Theta^n = X + iY$$

$$= \frac{U_0 (x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} + \beta + \sum_{n=1,2,\ldots m} \varkappa_n x^n +$$

$$+ \sum_{\mu=1,2,\ldots\infty} (-1)^{\mu} \cdot y^{2\mu} \cdot \sum_{n=1,2\ldots m} \varkappa_n \binom{n}{2\mu} \cdot x^{n-2\mu}$$

$$+ i \left\{ \frac{-2U_0 xy}{(x^2 + y^2)^2} + \sum_{\mu=1,2\ldots\infty} (-1)^{\mu+1} \cdot y^{2\mu-1} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \sum_{n=1,2,\ldots m} \varkappa_n \binom{n}{2\mu - 1} \cdot x^{n-2\mu+1} \right\}. \qquad (12)$$

Der Wert von $Y(a, y)$, in (11) eingesetzt, ergibt

$$\int^{T} \frac{U}{T^2} dT = \int_{a}^{T} \frac{U}{x^2} dx$$

$$- \int_{b}^{0} \left\{ \frac{-2U_0 ay}{(a^2 + y^2)^2} + \sum_{\mu=1,2,\ldots\infty} (-1)^{\mu+1} \cdot y^{2\mu-1} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \sum_{n=1,2,\ldots m} \varkappa_n \binom{n}{2\mu - 1} a^{n-2\mu+1} \right\} dy. \qquad (13)$$

Sind die Koeffizienten der Entwicklung von U bekannt, so läßt sich a und b durch numerische Auflösung von (8) ermitteln. Das links stehende Integral und damit auch A läßt sich also als Flächeninhalt deuten.

Im Falle $a = 0$ schiebt sich, wie wir gesehen haben, zwischen die beiden Integrationswege auf der reellen und der imaginären Achse

1) Burkhardt, a. a. O., S. 109. Die ersten Grenzen der Integrale beziehen sich auf x, die zweiten auf y.

2) Burkhardt, a. a. O., S. 120.

ein Viertelkreisbogen als mittlerer Integrationsweg ein. Nennen wir δ dessen willkürlichen Radius, so wird:

$$\int_{T'}^{T}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta=\int_{+\delta}^{T}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta+\int_{(\varrho_I)}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta+\int_{i\delta}^{i\delta}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta. \quad (14)$$

Der Integrationsweg des ersten Integrals rechts ist die reelle Achse, der des zweiten der Viertelkreisbogen, der des dritten die imaginäre Achse. Auf dem Viertelkreisbogen besteht zwischen x und y die Beziehung

$$x^2+y^2=\delta^2,\ y=+\sqrt{\delta^2-x^2},$$
$$x=+\sqrt{\delta^2-y^2}.$$

Das zweite Integral rechts wird demnach gemäß (10):

$$\int_{(\varrho_I)}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta=\int_0^{\delta}X(x,\sqrt{\delta^2-x^2})\,dx-$$
$$-\int_{\delta}^{0}Y(\sqrt{\delta^2-y^2},y)\,dy$$
$$+i\int_0^{\delta}Y(x,\sqrt{\delta^2-x^2})\,dx+$$
$$+i\int_{\delta}^{0}X(\sqrt{\delta^2-y^2},y)\,dy. \quad (15)$$

Das dritte Integral auf der rechten Seite von (14) wird wegen der Konstanz von x

$$\int_{i\delta}^{i\delta}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta=-\int_{\delta}^{\delta}Y(0,y)\,dy+i\int_{\delta}^{\delta}X(0,y)\,dy. \quad (16)$$

Da das Integral auf der linken Seite und das erste Integral auf der rechten Seite von (14) reell sind, so müssen sich die imaginären Glieder auf den rechten Seiten von (15) und (16) wegheben. Man erhält, wenn man wieder auf der reellen Achse x statt Θ als Integrationsvariable schreibt:

$$\int_{T'}^{T}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta=\int_{\delta}^{T}\frac{U}{x^2}dx+\int_0^{\delta}X(x,\sqrt{\delta^2-x^2})\,dx-$$
$$-\int_{\delta}^{0}Y(\sqrt{\delta^2-y^2},y)\,dy-\int_{\delta}^{\delta}Y(0,y)\,dy. \quad (17)$$

Setzt man in (17) die Werte von X und Y gemäß (12) ein, so wird:

$$\int^{T}\frac{U}{T^2}dT=\int_{T'}^{T}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta=\int_{\delta}^{T}\frac{U}{x^2}dx$$
$$+\int_0^{\delta}\Bigg\{\frac{U_0(2x^2-\delta^2)}{\delta^4}+\beta+\sum_{n=1,2,\ldots m}\varkappa_n x_n+$$
$$+\sum_{\mu=1,2\ldots\infty}(-1)^{\mu}(\delta^2-x^2)^{\mu}\cdot\sum_{n=1,2\ldots m}\varkappa_n\binom{n}{2\mu}x^{n-2\mu}\Bigg\}dx$$
$$-\int_{\delta}^{0}\Bigg\{\frac{-2U_0y\sqrt{\delta^2-y^2}}{\delta^4}+\sum_{\mu=1,2,\ldots\infty}(-1)^{\mu+1}y^{2\mu-1}\cdot$$
$$\cdot\sum_{n=1,2,\ldots m}\varkappa_n\binom{n}{2\mu-1}(\delta^2-y^2)^{\frac{n-2\mu+1}{2}}\Bigg\}dy$$
$$-\int_{\delta}^{\delta}\Bigg\{\sum_{n=1,2,\ldots m}(-1)^{\frac{n+3}{2}}\varkappa_n y_n\cdot$$
$$\cdot\sum_{\mu=1,2,\ldots\infty}\binom{n}{n+|n+1-2\mu|}\Bigg\}dy.. \quad (18)$$

Der letzte Summand enthält nur diejenigen Glieder der Entwicklung von $Y(0,y)$, die den Faktor

$$\binom{n}{2\mu-1}=\binom{n}{n}=1$$

besitzen. Diese sind nämlich die einzigen, die nicht verschwinden. Der hinzugesetzte Faktor

$$\sum_{\mu=1,2,\ldots\infty}\binom{n}{n+|n+1-2\mu|}$$

sorgt dafür, daß der Integrand für jeden Wert von μ verschwindet, für den nicht $n=2\mu-1$ ist.

Im Falle $a<0$ haben wir es nach Fig. 2 mit einem vierfach geteilten Integrationswege zu tun. Er verläuft: 1. auf der reellen positiven Achse, 2. auf einem Halbkreisbogen mit dem Radius δ, der die positive mit der negativen reellen Achse verbindet, 3. auf der reellen negativen Achse und 4. auf einer Parallele zur imaginären Achse. Dann wird das Integral:

$$\int^{T}\frac{U}{T^2}dT=\int_{T'}^{T}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta=\int_{+\delta}^{T}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta+\int_{(\varrho_I+\varrho_{II})}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta+$$
$$+\int_a^{-\delta}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta+\int_{a+\delta i}^{a}\frac{U}{\Theta^2}d\Theta. \quad (19)$$

Das zweite Integral rechts setzt sich aus dem schon berechneten Integral

$$\int\limits_{(\varrho_1)} \frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta$$

und dem über den im zweiten Quadranten liegenden Viertelkreisbogen zusammen. Für diesen letzteren ist

$$x = -\sqrt{\delta^2 - y^2}\,,\quad y = +\sqrt{\delta^2 - x^2}.$$

Also wird dieses letztere Integral, von dem wir nur den reellen Anteil schreiben, da der imaginäre sich doch weghebt:

$$\int\limits_{(\varrho_{11})} \frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta = \int\limits_{-\delta}^{0} X\,(x, \sqrt{\delta^2 - x^2})\,dx - $$

$$-\int\limits_{0}^{+\delta} Y\,(-\sqrt{\delta^2 - y^2},\ y)\ dy.$$

Das dritte Integral rechts von (19) ist auf der reellen Achse zu nehmen und wird daher

$$\int\limits_{a}^{-\delta} \frac{U}{x^2}\,dx\,,$$

das vierte reduziert sich auf

$$-\int\limits_{\delta}^{0} X\,(a, y)\,dy.$$

Entnimmt man die Werte von $\frac{U}{x^2}$, X und Y aus (12) und setzt in (19) ein, so kann man wieder die Auswertung von A auf eine Flächenmessung zurückführen.

Der Fall $a = 0$, $b < 0$ bedarf keiner gesonderten Betrachtung, da ein ihm entsprechender Wert von T' stets zugleich mit dem konjugiert komplexen $a = 0$, $b > 0$ auftritt. Wir können also stets auch den letzteren Wert als untere Integrationsgrenze einführen. Dieser Fall ist aber bereits erledigt.

Wir wenden die Gleichungen (13) und (18) auf je einen wirklich vorkommenden Fall an. Bei tiefen Temperaturen ist nach Debye[1])

$$U = U_0 + \varkappa_2 T^4,$$

also

$$\int \frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta = -\frac{U_0}{\Theta} + \frac{\varkappa_2}{3}\,\Theta^3.$$

Bedingung (8) lautet hier:

$$U_0 - \frac{\varkappa_2}{3}\,T'^4 = 0\,;\quad T' = \sqrt[4]{\frac{3\,U_0}{\varkappa_2}}.$$

Ist $\frac{U_0}{\varkappa_2} > 0$, so kann man die reelle positive Wurzel als untere Grenze des Integrals wählen. Ist $\frac{U_0}{\varkappa_2} < 0$, so ist keine der vier Wurzeln reell. Vielmehr wird

$$T' = \sqrt[4]{\frac{-3\,U_0}{\varkappa_2}}\left\{\pm\sqrt{\frac{1}{2}} \pm i\sqrt{\frac{1}{2}}\right\},$$

wobei

$$\sqrt[4]{-\frac{3\,U_0}{\varkappa_2}}$$

die reelle positive Wurzel aus dem positiven Ausdruck $-\frac{3\,U_0}{\varkappa_2}$ bedeutet. Wenn wir die beiden oberen Vorzeichen wählen, so fällt T' in den ersten Quadranten der Zahlenebene (Fig. 2), und das Integral berechnet sich nach (13):

$$\int\limits^{T} \frac{U}{T^2}\,dT = \int\limits_{\sqrt[4]{-\frac{3}{4}\frac{U_0}{\varkappa_2}}}^{T} \frac{U}{x^2}\,dx + \int\limits_{0}^{\sqrt[4]{-\frac{3}{4}\frac{U_0}{\varkappa_2}}} \left\{\frac{-2\,U_0\sqrt[4]{-\frac{3}{4}\frac{U_0}{\varkappa_2}}\cdot y}{\left(\sqrt{-\frac{3}{4}\frac{U_0}{\varkappa_2}} + y^2\right)^2} + 2\varkappa_2\sqrt[4]{-\frac{3}{4}\frac{U_0}{\varkappa_2}}\cdot y\right\} dy. \qquad (20)$$

Betrachten wir wie üblich den Vorgang in der Richtung, daß $U_0 > 0$, so ist im zuletzt besprochenen Falle $\varkappa_2 < 0$. Wir können die Integranden der beiden Integrale rechts von (20) durch Strecken senkrecht zur Ebene der komplexen Veränderlichen Θ darstellen. Dann werden die Integrale selbst durch Stücke von Ebenen repräsentiert werden, die die komplexe Θ-Ebene in zwei zueinander senkrechten, begrenzten Geraden schneiden. Die eine dieser Geraden, die dem ersten Integral rechts von (20) entspricht, erscheint in der Θ-Ebene als das Stück der reellen Achse zwischen den Punkten T und

$$\sqrt[4]{-\frac{3}{4}\frac{U_0}{\varkappa_2}}\,,$$

die andere, die dem zweiten Integral entspricht, als das der imaginären Achse parallele Geradenstück zwischen

1) Vgl. Nernst, a. a. O., S. 87.

$$\Theta = \sqrt[4]{-\frac{3}{4}\frac{U_0}{\varkappa_2}} \text{ und } \Theta = T' = \sqrt[4]{-\frac{3}{4}\frac{U_0}{\varkappa_2}} + i\sqrt[4]{-\frac{3}{4}\frac{U_0}{\varkappa_2}}.$$

Wir legen die beiden, die Integrale repräsentierenden reellen Flächenstücke in die komplexe Θ-Ebene um. Dann erhält die Kurve des ersten Integranden $\frac{U}{x^2}$ die positive imaginäre Achse zur Asymptote und schneidet die reelle Θ-Achse im Punkte

$$\Theta = \sqrt[4]{-\frac{U_0}{\varkappa_2}}.$$

Das erste Integral wird für den Fall, daß man (siehe Fig. 3)

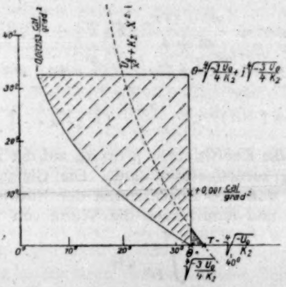


Fig. 3.

$$T = \sqrt[4]{-\frac{U_0}{\varkappa_2}}$$

als obere Grenze wählt (die Temperatur, bei der $\frac{U}{T^2}$ verschwindet), durch das horizontal schraffierte Flächenstück dargestellt. Die Kurve des zweiten Integranden setzt im Punkte

$$\Theta = \sqrt[4]{-\frac{3}{4}\frac{U_0}{\varkappa_2}}$$

an, da für diesen der Integrand verschwindet, und das zweite Integral wird durch die schräg schraffierte Fläche repräsentiert.

Die Fig. 3 ist mit Werten U_0 und $\varkappa_2$ gezeichnet, die den wirklichen Verhältnissen entsprechen. Nach S. 505 ist $\Sigma\nu C_p = 4\varkappa_2 T^3$. Im Gebiete des Debyeschen Ansatzes ist C_v mit T^3 proportional[1]); damit werden in kondensierten Systemen annähernd auch die C_p mit T^3 proportional. Der Größenordnung nach liegen in einigen von Nernst nnd Schwers[1]) untersuchten Fällen diese Proportionalitätsfaktoren zwischen 10^{-5} und 10^{-6}. Wir tragen also den wirklichen Verhältnissen Rechnung, wenn wir etwa $\varkappa_2 = -10^{-6}$ setzen. Wir wählen ferner die Temperatur

$$\sqrt[4]{-\frac{3}{4}\frac{U_0}{\varkappa_2}},$$

so daß wir im Gebiete der tiefen, für das Debyesche Gesetz in Betracht kommenden Temperaturen bleiben. Setzen wir etwa $U_0 = 1{,}5$ cal, so wird

$$\sqrt[4]{-\frac{3}{4}\frac{U_0}{\varkappa_2}} = 32{,}6^0.$$

Wir haben es dann allerdings mit einer Reaktion von beim absoluten Nullpunkt nahezu verschwindender Wärmetönung zu tun. Der Inhalt der schraffierten Flächen hat, da die Differentiale positiv sind, das Vorzeichen der zugehörigen Ordinaten; derjenige der horizontal schraffierten Fläche ist daher als positiv, derjenige der schräg schraffierten als negativ zu rechnen. Dann wird

$$A = -T\int^T \frac{U}{T^2}\,dT = U_0 - \frac{\varkappa^2}{3}T^4,$$

wie es sein muß, wesentlich positiv.

In einer Reihe von Fällen[2]) ist sehr angenähert

$$U = U_0 + \beta T^2, \text{ also } \int \frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta = -\frac{U_0}{\Theta} + \beta\Theta.$$

Die Bedingung (8) wird dann

$$U_0 - \beta T'^2 = 0; \quad T' = \pm\sqrt{\frac{U_0}{\beta}}.$$

Der Fall $\frac{U_0}{\beta} > 0$ bietet keinerlei Besonderheiten.

Ist $\frac{U_0}{\beta} < 0$, so wird $T' = \pm i\sqrt{-\frac{U_0}{\beta}}$. Wählen wir das obere Vorzeichen, so ist die untere Grenze des Integrals in (4) positiv rein imaginär, und die komplexe Integration liefert gemäß (18):

$$\int_{T'}^{T} \frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta = \int_{\delta}^{T}\left(\frac{U_0}{x^2} + \beta\right)dx +$$

1) Nernst, a. a. O., S. 51.

1) Sitzungsber. d. Preußischen Akademie 1914, S. 355.
2) Nernst, Wärmetheorem, S. 86.

$$+\int_0^\delta \left\{ \frac{U_0\,(2\,x^2 - \delta^2)}{\delta^4} + \beta \right\} d\,x$$

$$+\int_0^\delta \frac{-\,2\,U_0\,y\,\sqrt{\delta^2 - y^2}}{\delta^4}\,d\,y. \qquad (21)$$

Man überzeugt sich leicht durch Ausführung der Integration, daß der willkürliche Wert von δ herausfällt, wobei der Ausdruck die gewöhnliche Form

$$\int^T \frac{U}{T^2}\,d\,T = -\,\frac{U_0}{T} + \beta\,T$$

annimmt.

In Fig. 4 sind die Integrale auf der rechten Seite von (21) als Flächen für den Fall der

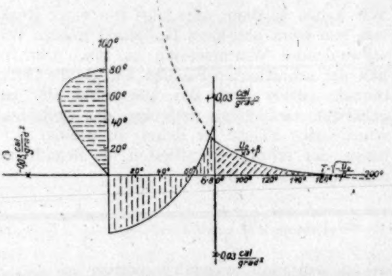


Fig. 4.

Hydratation des Ferrozyankaliums[1]) dargestellt. Hier ist $U_0 = 113$ cal, $\beta = -\,0{,}00441\,\frac{\text{cal}}{\text{grad}^2}$; der willkürliche Wert von δ ist zu 80^0 Kelvin angenommen. U verschwindet bei $T = 160^0$ K. Für diesen Wert der oberen Grenze stellen die schräg, die vertikal und die horizontal schraffierten Flächen die drei Integrale der rechten Seite von (21) dar. Jede dieser Flächen ist, da die Differentiale positiv sind, mit dem Vorzeichen ihrer Ordinate zu nehmen. Man sieht, daß die Gesamtfläche negativ wird, so daß A, wie es sein muß, positiv ausfällt. Für einen anderen Wert der oberen Grenze T hat man die obere Grenzabszisse der schräg schraffierten Teilfläche entsprechend zu verlegen. Auch kann man für δ, das zwar klein sein kann, es aber nicht zu sein braucht, jeden beliebigen anderen Wert wählen.

Das Nernstsche Wärmetheorem, das die Aufgabe löst, die maximale Arbeit aus rein thermischen Daten zu berechnen, sieht als charakteristisch für einen Vorgang die Gesamtheit der Koeffizienten der Entwicklung von U an. Nachdem wir gewisse charakteristische Temperaturen als untere Grenzen für die Integration eingeführt haben, liegt es nahe, diese auch als Konstanten in die Entwicklung von U einzusetzen. In der Tat ist es viel leichter, die Koeffizienten einer Gleichung durch ihre Wurzeln als umgekehrt auszudrücken. Schreiben wir (8) in der Form:

$$\sum_{n=m,\,(m-1)\ldots 1} \frac{\varkappa_n}{n+1}\,\frac{m+1}{\varkappa_m}\,T'^{(n+2)} +$$

$$+\,\beta\,\frac{m+1}{\varkappa_m}\,T'^2 - \frac{U_0\,(m+1)}{\varkappa_m} = 0,$$

so wird:

$$\varkappa_{m-1} = -\,\frac{m\cdot\varkappa_m}{m+1}\,(T'_1 + T'_2 + \ldots T'_{m+2})$$

$$\varkappa_{m-2} = +\,\frac{(m-1)\,\varkappa_m}{m+1}\,(T'_1T'_2 + T'_1T'_3 +$$

$$+ \ldots + T'_2T'_3 + \ldots + T'_{m+1}T'_{m+2})$$

— — — — — — — — — —

$$-\,U_0 = (-\,1)^{m+2}\cdot\frac{\varkappa_m}{m+1}\,(T'_1\,T'_2 \ldots T'_{m+2}),$$

womit die Koeffizienten β bis $\varkappa_m$ auf die T' und auf U_0 zurückgeführt sind. Die Gleichungen zeigen, daß die Koeffizienten der Entwicklung von U und damit auch die Werte von

$$\int_{T'}^{T} \frac{U}{\Theta^2}\,d\Theta$$

bzw. A im allgemeinen von sämtlichen T' abhängen.

Berlin, Juni 1919.

(Eingegangen 24. Juni 1919.)

Eine diamagnetische Erscheinung in leuchtendem Stickstoff und magnetisches Verhalten seiner Bandenspektra.

Von W. Steubing.

(Mit Tafel XV.)

Die Veranlassung zu den im folgenden wiedergegebenen Versuchen gaben Ergebnisse und Folgerungen, die aus einer Arbeit gewonnen wurden, die sich mit den magnetischen Einflüssen auf fluoreszierenden Joddampf beschäftigte und kürzlich veröffentlicht wurde[1]).

1) Nernst, a. a. O., S. 93.

1) W. Steubing, Spektrale Intensitätsverschiebung und Schwächung der Jodfluoreszenz durch ein magnetisches Feld (Ann. d. Phys. 58, 55, 1919).

Hierbei handelt es sich jedoch weniger um das Studium spektraler Änderungen durch das Magnetfeld (Zeemaneffekt) und allgemeine Intensitätsänderungen, wie sie älteren Arbeiten wohl meist zugrunde liegen, als um die Feststellung, ob und wie der durch Entladungen dissoziierte und ionisierte Stickstoff in seinen einzelnen Molekülgattungen bzw. Elektrizitätsträgern magnetischen Einflüssen unterliegt. Neben der Feststellung der diamagnetischen Erscheinung bei passender Versuchsanordnung ergaben sich dabei gewisse Anhaltspunkte für die Frage nach der Natur der Träger der einzelnen Bandenspektren und mögen darum gleichzeitig mitgeteilt werden[1]).

Die Untersuchung, die auf das sichtbare Spektrum beschränkt blieb, bezog sich auf die Bandenspektren, die hauptsächlich in der positiven Säule des Gleichstroms auftreten und anerkanntermaßen dem Stickstoff als Träger zugeschrieben werden, nämlich wenn wir die Deslandressche Bezeichnung beibehalten, die erste Gruppe, das im Rotgelb liegende Bandenspektrum, ferner die blauviolette zweite Gruppe, die sich im Aufbau ganz von der ersten Gruppe unterscheidet, endlich die am stärksten in der negativen Glimmschicht auftretenden wieder andersartigen Banden. Das bisher als Cyanbandenspektrum bezeichnete, aber nach der Untersuchung von Grotrian und Runge[2]) zweifellos dem reinen Stickstoff zugehörige Spektrum trat unter den obliegenden Versuchsbedingungen nicht hervor.

Da es für mich von besonderer Bedeutung war, die Spektra bei verschiedener Orientierung des Feldes zu studieren, waren die Maximaldimensionen der Entladungsröhren durch die Durchbohrungen der Magnetpole vorgeschrieben. Die weiteste Röhre hatte eine lichte Weite von 11 mm, die anderen waren in der Weite abgestuft bis zum Kapillarendurchmesser.

Um für die Entladung störende magnetische Einflüsse auf die Kathode (und Anode) auszuschließen, waren die Röhren sehr lang (60—80 cm), hatten im übrigen die übliche Form mit Platten oder Zylinderelektroden aus Aluminium.

Sämtliche Röhren wurden ohne Kittungen mit der Apparatur verbunden, zum Teil — bei longitudinalem Feld — wurden sie im Magneten zusammengeblasen.

Zur Regulierung des Gasdrucks und zum Evakuieren diente eine rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede mit rotierender Kapselvorpumpe, ferner war zur Druckmessung ein Mc Leod-Manometer angeschmolzen, dessen Quecksilberdämpfe nach Bedarf durch ein Kühlrohr in Kohlensäureschnee ferngehalten wurden.

Als Gasfüllung diente chemisch reiner, aus Ammoniumnitritlösung erzeugter Stickstoff und späterhin, da sich keine Unterschiede zeigten, Bombenstickstoff, der über P_2O_5 getrocknet durch sublimiertes Kalium sauerstoffrei gemacht wurde und, wie eine Probe zeigte, nur geringe Mengen Argon enthielt, die die Untersuchung nicht beeinträchtigten.

Die Röhren wurden stundenlang sorgfältig gereinigt durch Abpumpen und Durchleiten frischen Gases, während die Röhren bis an die Leistungsgrenze, d. i. bis zum Glühen der Elektroden, mit Strom belastet wurden.

Da ich während der Versuche mit weit geringeren Strömen arbeitete, konnte ich an den so gereinigten Röhren auch bei stundenlangen Betrieb keine Verunreinigungen entdecken.

Bei einzelnen Versuchen wurde Quecksilberdampf absichtlich zugelassen.

Die einzige Schwierigkeit, die bei längeren Expositionen auftrat, falls der Gasdruck konstant gehalten werden mußte, war die lästige Selbstevakuierung der Stickstoffröhren, die bei stärkeren Strömen solche Gasmengen verschlucken, daß nur durch dauerndes Zuleiten frischen Gases Konstanz zu erzielen ist.

Der Strom wurde stets von einer Hochspannungsmaschine von Siemens & Schuckert von maximaler Spannung von 4800 Volt geliefert, der Strom durch einen Amylalkohol-Jodkadmium-Widerstand reguliert, die Stärke an einem Präzisionsmilliampèremeter und die Klemmspannung der Röhren an einem Braunschen Elektrometer kontrolliert. Es sei noch hervorgehoben, daß kein Pol der Maschine geerdet war und Schwingungen in der Leitung nicht auftraten, wie die Prüfung mit Telephon ergab, was für das Folgende zu beachten ist.

Die Gasdrucke in den Röhren wurden zwischen dem Einsetzen der Entladung (ca. 1,6 mm) und dem Verlöschen (ca. 0,1 mm) variiert.

Der benutzte Magnet war ein altes Modell von Ruhmkorff, der aber für vorliegende Zwecke genügende Felder lieferte.

1) Eine von J. Stark angeregte Arbeit von O. Hardtke, die sich speziell mit den Emissionsbedingungen der Stickstoffspektren und ihren Trägern befaßt (Ann. d. Phys. 56, 363, 1918) und hierüber genaue Angaben macht, war mir beim Abschluß dieser Versuche noch nicht bekannt, deren Veröffentlichung infolge der Absperrung des besetzten Gebietes nicht eher erfolgen konnte.

2) W. Grotrian u. C. Runge, Die sogenannten Cyanbanden, diese Zeitschr. 15, 545, 1914.

Die Beobachtungen wurden mit dem Auge unter Zuhilfenahme eines Gradsichtspektroskops vorgenommen, außerdem erfolgten spektrographische Aufnahmen des ganzen sichtbaren Spektrums mittels eines sehr lichtstarken, an anderer Stelle beschriebenen Spektrographen[1]). Dabei gelangte sowohl das dort erwähnte kleine Plangitter wie das große Rutherford-Prisma zur Verwendung, mit welch letzterem die Expositionszeiten nach Minuten zählten.

Als Platten benutzte ich Hauffultrarapid, die durch Pinachrom bis ins Rot gleichmäßig sensibilisiert waren, vgl. dazu loc. cit.[2]). Die Entwicklung geschah mit Rodinal 1 : 10 nach der Uhr.

Über die positive Säule des Stickstoffs, die Intensitätsverhältnisse der Bandenspektra, auch über den Einfluß eines äußeren magnetischen Feldes liegen bereits eine ganze Anzahl von Arbeiten vor, die allerdings nicht alle in ihren Ergebnissen übereinstimmen. Schon lange war neben der Ablenkung, die die positive Säule entsprechend einem Konvektionsstrom erfährt, die Verkleinerung des Stromquerschnitts, mit anderen Worten die Vergrößerung der Stromdichte erkannt worden, und mit ihr sind naturgemäß Änderungen der Intensität der Spektra zu erwarten.

Ich fand tatsächlich, daß die in der positiven Säule des Stickstoffs auftretenden Intensitätsänderungen zugunsten des einen und zuungunsten des anderen Bandenspektrums unter dem Einfluß des Magnetfeldes sich genau so einstellen, als wenn man den Querschnitt der Säule mechanisch auf gleiche Dimensionen bringt, wie sie in verschiedenen starken Feldern auftreten. Es lassen sich keine Unterschiede in den Spektra nachweisen, die nach der einen oder anderen Methode erhalten werden. Zum genauen Vergleich dienten Röhren, die in ihrer Gesamtlänge und allgemeinen Beschaffenheit den im Magnetfeld benutzten entsprachen, nur waren stellenweise Säulen von geringerem Querschnitt (drei verschiedene Abstufungen) eingesetzt, die für jede beliebige durch das Rohr gesandte Stromstärke die Intensitätsänderung als Funktion des Querschnitts der positiven Säule erkennen ließen. Die Unterschiede sind schon bei Betrachtung mit bloßem Auge recht beträchtlich. Während die weiten Teile der Entladungsröhren in ihrem orange-goldfarbenen Licht leuchten, zeigen die engen Teile ein mehr blauweißes Licht, wie ihn entsprechend der im Magnetfeld verengerte „Stromfaden" zeigt. Gleichartig sind auch die weiterhin angeführten spektroskopischen Ergebnisse.

1) W. Steubing, loc. cit. S. 66.
2) Ebenda S. 73, 74.

Zu der Untersuchung im Magnetfeld eignen sich besonders die weiteren Röhren, zu enge Röhren sind schon wegen ihres hohen Widerstandes bei der hier verwendeten großen Länge unbrauchbar.

Zunächst sei hervorgehoben, daß bei allen Versuchen (wie übrigens aus Tafel XV, Fig. Ia erkennbar) die positive Säule des Stickstoffs keine Schichtung zeigte, in Übereinstimmung mit den Versuchen von Gehlhoff[1]), der in reinem Stickstoff keine Schichtung erhielt. Ich fand, solange das Gas bzw. die Röhren nicht genügend rein waren, z. B. Quecksilberdampf enthielten, daß stets Schichtung eintrat; noch empfindlicher als dieser erwies sich Wasserstoff (Kohlenwasserstoff) für die Schichtenbildung. Dabei variierte die Stromstärke im Entladungsrohr zwischen 1 und 14 Milliamp.

Da in der ungeschichteten Säule die Verhältnisse einfacher liegen, war dies für die Untersuchung der magnetischen Einwirkung von Vorteil.

I. Beobachtungen ohne Magnetfeld.

Bei niedrigen Stromstärken (ca. 1 Milliamp.) leuchtete die positive Säule innerhalb des Druckgebiets von 1,5—0,1 mm in rötlichem Licht; mit wachsendem Strom nahm sie einen mehr orange- bis goldfarbenen Ton an, und die spektroskopische Beobachtung ergab, daß im ersten Falle (schwacher Strom) die erste und zweite Gruppe des Bandenspektrums ungefähr sich gleichmäßig in die Gesamtintensität teilten, während mit gesteigertem Strom die Intensität des ersten rotgelben Bandenspektrums viel rascher wuchs wie die des zweiten blauvioletten. Messungen ergaben, daß dabei die Intensität des rotgelben Bandenspektrums nicht proportional der Stromstärke, sondern in einem viel stärkeren Grade anwuchs. Dies Resultat steht scheinbar völlig in Widerspruch mit den Messungen von Jungjohann[2]), der erstens ein rascheres Anwachsen des zweiten Bandenspektrums als des ersten fand und bei letzterem strenge Proportionalität zwischen Stromstärke und Helligkeit. Beim

1) Gehlhoff, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 14, 1912.
2) W. Jungjohann, Über Emission u. Absorption leuchtender Gase bei hohen Stromdichten unter Verwendung von Gleichstrom, Zeitschr. f. wissensch. Photographie 9, 105, 1911.

Vergleich ist aber zu beachten, daß die Bedingungen, unter denen Jungjohann arbeitete, ganz andere waren. Er arbeitete zwar auch mit Gleichstrom (Wehnelt-Oxydkathode), aber hohen Stromdichten in einer Quarzkapillare (Gleichstromröhre nach Konen). Die hier verwendeten Röhren von großer Weite (bis 11 mm) bedingen ganz andere, d. h. viel geringere Stromdichten, und außerdem ist die Stromdichte nicht im Querschnitt konstant anzunehmen. Man darf also keineswegs bei verdoppelter Stromstärke in der Röhre gleichmäßig im Querschnitt verdoppelte Ionendichte annehmen (vgl. auch hierzu die Arbeit von Salinger, betreffend die gemessene Querspannung in Entladungsröhren[1])). Sobald man zu engen Entladungsröhren, also hohen Stromdichten, übergeht, wird die Erscheinung anders im Sinne der Resultate Jungjohanns, und das gleiche zeigt sich, wenn man in diesen weiten Röhren den Querschnitt der Säule magnetisch ändert (siehe folg. Abschnitte).

Die positive Säule zeigt an der Stelle der magnetischen Einschnürung ein mehr blauweißes Aussehen, und mit wachsendem Strom wächst die zweite Gruppe erheblich rascher als die erste. Dies zeigt also, daß die Existenzbedingungen der Träger des ersten Bandenspektrums und des zweiten verschieden sind, in starker Ionendichte ist das zweite bevorzugt, und dem entspricht auch das magnetische Verhalten beider Spektra. Die ganze Erscheinung wird vom Gasdruck nicht erheblich beeinflußt, wenigstens zeigten die Röhren bei mehreren Zentimetern Druck, wenn der Strom einer zwanzigplattigen Influenzmaschine ($<$ 1 Milliamp.) hindurchgeleitet wurde, dasselbe rötliche Aussehen und entsprechende Intensitätsverhältnis zwischen beiden Spektren wie bei den niedrigen Drucken und betrieben mit schwachem Hochspannungsstrom.

Neben den genannten beiden Spektra ist stets — aber schwach — vorhanden das negative Bandenspektrum. Seine Intensität ist so gering, daß es mit bloßem Auge leicht übersehen wird und erst auf gut ausexponierten Spektrogrammen in seinen Hauptbanden hervortritt.

II. Beobachtungen mit transversalem Magnetfeld.

In diesem ist der Stickstoff bereits mehrfach untersucht, und es liegen auch Potentialmessungen an der positiven Säule vor, die eine Vermehrung des Widerstands infolge der Ablenkung der Ionen im magnetischen Feld ergeben.

Auch hier lassen sich die Erscheinungen am weitesten Rohre am besten übersehen. Während vor dem Einschalten des Magnetfeldes die positive Säule in ihrer ganzen Länge in schönem rotgelben Licht leuchtet, wird mit dem Einsetzen des Feldes die Strombahn je nach Feld und Stromrichtung rechts oder links an die Wandung des Rohres gepreßt; der so entstehende „Stromfaden" leuchtet in bläulich weißem Licht, während die außerhalb des Feldes befindliche Säule ihre Färbung ungeändert beibehält. Infolge des magnetisch vergrößerten Widerstandes muß man Widerstand ausschalten, um die Stromstärke im Rohr auf die gleiche Höhe zu bringen. Die spektrographische Aufnahme der Säule mit und ohne Feld zeigt, daß mit Einschalten des Feldes das ganze zweite Spektrum enorm an Helligkeit zugenommen hat, ohne daß im ersten oder im zweiten Spektrum die geringste Änderung hinsichtlich des Intensitätsverlaufs stattgefunden hätte. Da man durch Wahl der Expositionszeit die Spektra mit und ohne Magnetfeld auf derselben Platte in gleicher Schwärzung erhalten kann, ist eine zuverlässige Entscheidung darüber möglich. Bemerkenswert ist aber, daß auch außerhalb des magnetisch abgelenkten Stromfadens der größte Teil der Röhre noch von einem braunroten Licht erfüllt bleibt, das — wie die spektroskopische Beobachtung lehrt — von dem ersten Bandenspektrum herrührt. Man könnte wohl die physiologische Wirkung auf das Auge zur Erklärung heranziehen, daß das rotgelbe Licht von dem Auge noch wahrgenommen würde, während das schwache blauviolette Leuchten des zweiten Spektrums übersehen würde, doch ergaben auch die spektrographischen Aufnahmen besonders im longitudinalen Felde (siehe folg.) das gleiche Resultat. Eine vollständige Trennung beider Spektra ist jedoch nicht möglich.

III. Beobachtungen mit longitudinalem Magnetfeld.

Zu diesen Versuchen wurden dieselben Röhren wie zuvor verwendet und durch die durchbohrten Magnetpole geführt, nötigenfalls im Magneten erst zusammengesetzt und verblasen. Beim Einschalten des Feldes tritt wie im vorigen Falle ein Zusammenziehen der positiven Säule zu einem Stromfaden ein, der sich durch die Mitte der Entladungsröhre zieht, gleich-

1) H. Salinger, Über die Äquipotentialflächen in der positiven Säule des Glimmstromes, Ann. d. Phys. **54**, 296, 1917.

zeitig nimmt der Widerstand der Röhre ab, und der Strom muß durch Vergrößern des Vorschaltwiderstands auf seinen alten Betrag gebracht werden. Das Aussehen des „Stromfadens" ist das gleiche wie im Falle des senkrechten Feldes, ebenso ist in ihm die Intensität des zweiten Spektrums erheblich gewachsen. Um den Faden herum, fast noch den Querschnitt des ganzen Rohres füllend, allerdings mit viel geringerer Leuchtkraft, zeigt sich das braunrote Leuchten, das von dem ersten Spektrum herrührt. Man kann diese Erscheinung auch spektrographisch festhalten, wenn man die Lockyersche Methode der Abbildung benutzt. Verläuft das Magnetfeld horizontal, ist also auch die Röhre horizontal-senkrecht zum Spalt gerichtet und bildet man das Bild der positiven Säule zwischen den Polen auf den Spalt des Apparates ab, so erhält man ein Spektrum, das ohne Erregung des Magneten gleich lange Linien über das ganze sichtbare Spektrum liefert. Sobald der Magnet erregt wird, bildet sich in der Mitte des Rohres der Lichtfaden ab, und man erhält auf der Platte ein Spektrum, das aus kurzen und langen Linien zusammengesetzt ist, und zwar sind die Linien des zweiten Bandenspektrums alle verkürzt trotz größerer Intensität und gleicher Exposition, während die des ersten wenig verändert sind, etwas schwächer (vgl. Tafel XV, Fig. III u. IV). Diese Erscheinungen beobachtet man, wenn man zylindrische Entladungsröhren von gleichmäßigem Querschnitt verwendet.

IV. Diamagnetische Beobachtungen.

Wählt man nun die Versuchsbedingungen im longitudinalen Felde so, daß die Gasmoleküle unbehindert durch die Dimensionen der Entladungsröhre bzw. durch ihre Wandungen den magnetischen Kräften folgen können, so zeigt sich außer den vorher geschilderten Änderungen beim Einschalten des Feldes eine neue Erscheinung.

Die Versuchsanordnung hierzu war kurz folgende: Ohne die anderen Bedingungen (Gasfüllung, Druck, Stromquellen, Magnet usw.) irgendwie zu ändern, zerschnitt ich eine der zylindrischen Entladungsröhren zwischen den Polen und setzte im Interferrikum eine abgeflachte Kugel ein, wie es nebenstehende Fig. 1 schematisch zeigt und bei auseinander gezogenen Polschuhen ohne Feld die Photographie in Tafel XV, Fig. Ia erkennen läßt.

Wie zu erwarten, ist ohne Feld die Erscheinung im wesentlichen unverändert, nur verbreitert sich die positive Säule in der Kugel

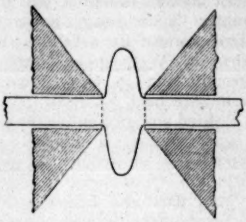


Fig. 1.

ein wenig und erscheint daher dort etwas lichtschwächer, aber in der gleichen Farbe leuchtend.

Wird jetzt das Feld erregt, so zeigt sich folgendes: der Stromfaden in seiner bläulich leuchtenden Form bildet sich aus wie früher, umgeben von dem rotbraunen Saum wie im zylindrischen Rohr, also im allgemeinen dieselben Spektra zeigend. Während man aber nun die eigentliche Kugel wie zuvor dunkel erwarten sollte, zieht sich durch ihre Mitte genau senkrecht zum Magnetfeld und zur Stromrichtung eine bläulich leuchtende Scheibe, die bis an die Glaswandung reicht und bei starkem Felde dort direkt beiderseits umgebogen erscheint. Kommutieren von Strom und Feld hat keinen Einfluß, wie ja auch die Scheibe durchaus symmetrisch in der Äquatorebene der Kugel liegt (Tafel XV, Fig. Ib). Die spektrale Untersuchung zeigt, daß das bläuliche Leuchten identisch ist mit dem Spektrum der negativen Glimmschicht, d. h. es enthält die negativen Banden (Tafel XV, Fig. IIa u. b). Obschon das Leuchten dem Auge nicht sehr hell erscheint, reicht es doch zur spektroskopischen und spektrographischen Untersuchung gut aus, und bei Projektion auf den Spalt (Lockyers Methode) erhält man Bilder, die deutlich die verschieden langen Spektra zeigen.

Gasdruck und Strom sind nicht ohne Einfluß. Beim Einsetzen der Entladung, also von ca. 1,5 mm Druck an, ist die Erscheinung vorhanden und läßt sich bis 0,5 mm gut beobachten; von da an wird sie undeutlicher, das vorher scharf begrenzte Leuchten verbreitert sich und wird undeutlicher und schwächer, ist bei 0,3 mm eben noch erkennbar und verschwindet dann, während die Entladung, der Stromfaden mit seiner Aureole, sich bis 0,15 mm Druck verfolgen lassen. Die günstigste Stromstärke war etwa 2 Milliamp.; das Leuchten der „Scheibe" hat dabei die gleiche Farbe wie die negative Glimmschicht bei gleicher Stromstärke, ein tiefsattes Blau; mit wachsendem

Strome wird die Farbe mehr weißblau, und da im Verhältnis die Intensität in der eigentlichen Strombahn ungleich schneller wächst, tritt die Erscheinung zurück, bleibt aber gleichwohl scharf begrenzt und erkennbar noch bei mehr als der vierfachen Stromstärke.

Ohne Magnetfeld ist das blaue Leuchten nicht erkennbar, es genügen aber schon schwache Felder (< 1000 Gauß), um die Erscheinung hervorzurufen, und sehr starke sind unvorteilhaft. — Bemerkenswert ist, wie sich beim Ein- und Ausschalten des Magneten die Wirkung der Selbstinduktion in allmählichem Entstehen und Verschwinden der „Scheibe" zeigt.

Es liegt nahe, zunächst nach einer rein elektrischen Erklärung der Leuchterscheinung zu suchen, ohne irgendwie die magnetischen Moleküleigenschaften dazu heranzuziehen. Ich habe aber trotz aller Bemühungen weder irgendwelche sekundären Stromeffekte finden können, noch eine Erklärungsmöglichkeit gesehen, die den beobachtbaren Tatsachen besser gerecht würde.

Abgesehen von den vorerwähnten Versuchen der Abhängigkeit von der Selbstinduktion des Magneten schien mir auch folgendes auf einen diamagnetischen Vorgang hinzuweisen, bei dem die diamagnetischen Moleküle senkrecht zur Kraftrichtung sich zu bewegen streben.

Ersetzt man bei der Röhre in der vorbeschriebenen Anordnung die abgeflachte Glaskugel zwischen den Magnetpolen durch eine andere, die nicht senkrecht zur Entladungsröhre, sondern geneigt zu ihr bzw. der Feldrichtung verläuft, wie es folgendes Schema zeigt,

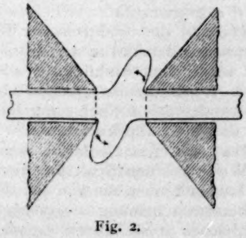


Fig. 2.

so stellt sich die Scheibe nicht in die Symmetrieebene der Kugel, d. h. ebenfalls geneigt gegen die Röhrenachse bzw. die Feldrichtung ein, sondern zeigt deutlich das Streben, wieder senkrecht zum Feld zu stehen, neigt sich also in der in der Figur durch Pfeile bezeichneten Richtung, ohne allerdings sich direkt an die Glaswandung anzulegen, was wohl ebenso auf die Entstehungsweise des Leuchtens der Scheibe wie auf die experimentelle Schwierigkeit zurückzuführen ist, eine flache Kugel geneigt so anzublasen, daß der geradlinige Stromdurchgang möglich ist. Es läßt sich eine Deformation des Rohres und damit auch der positiven Säule nicht ganz vermeiden. Die Dimensionen der Kugel oder, wenn man will, des Rotationsellipsoids in diesen Versuchen betrugen etwa: Äquatordurchmesser 33 mm, Polardurchmesser 13 mm. Wählt man erheblich größere Dimensionen, so wird die Erscheinung wesentlich ungünstiger zu beobachten sein, erstens, weil die Streuung des Feldes bei dem vergrößerten Polabstand größer, die Homogenität geringer wird, zweitens aber m. E., weil die Bedingungen, unter denen das Gas zum Leuchten erregt wird, ungünstiger werden.

Es sei bemerkt, daß mit dem Ausschalten des Stromes die Erscheinung sofort verschwindet, also nichts mit Nachleuchten oder dergl. zu tun hat.

Die Reinheit der Gasfüllung ist auch nicht ohne Einfluß, obschon gerade beim Stickstoff die Verunreinigungen nicht solche Rolle zu spielen scheinen wie bei anderen Gasen; wenigstens vernichten geringere Beträge von Quecksilberdampf, selbst von Sauerstoff (Luft) die Erscheinung nicht[1]).

So interessant es ist, daß man in einem elektrisch zum Leuchten gebrachten, also ionisierten Gase in einem Magnetfeld diamagnetische Erscheinungen beobachten kann, so wichtig erscheint die Frage, welches die Träger dieses Diamagnetismus sind, weil sie trotz der Ionisierung nicht vom Magnetfeld axial gesammelt werden[2]). Man kann für die diamagnetischen Moleküle nur annehmen, daß sie entweder elektrisch neutral sind — und dagegen

1) Weitere Versuche in dieser Richtung die an Sauerstoff, Jod und Wasserstoff angestellt wurden, ferner Versuche über den Einfluß von Verunreinigungen, die die Erscheinung ändern, sollen später mitgeteilt werden. Hier sei nur so viel bemerkt, daß unter gewissen Umständen die leuchtenden Moleküle nicht wie hier symmetrisch senkrecht zur Feldrichtung hinausgeschleudert werden, sondern den magnetischen Kraftlinien folgend aus dem dann dunkel werdenden Glaskörper herausgezogen werden.

2) Es ist schon hervorgehoben, daß die Versuche mit Hochspannungsgleichstrom ausgeführt wurden (Dynamomaschine, auch Batterie) und Schwingungen oder Wechselströme, nicht nachweisbar waren. Es sei aber bemerkt, daß man die Erscheinung auch mit Wechselströmen (Induktor betrieben mit Rotax) erhalten kann, aber sehr viel schlechter trotz beliebig variierter Stromstärken.

spräche die Art des Spektrums, welches mit dem in der negativen Glimmschicht, also bei starker Ionisierung auftretenden, identisch ist, oder daß ihre Träger eine im Verhältnis zur Ladung so viel größere Masse besitzen, daß die diamagnetische Wirkung der letzteren die elektrische Kraftwirkung weit überwiegt.

Noch auf folgendes sei hingewiesen: Man könnte vielleicht annehmen, daß derartig diamagnetisch beeinflußte Moleküle, aus der Strombahn ganz herausgerissen, sich zu einem geschlossenen Ring im Kugeläquator anordnen müssen. Dabei ist aber zu beachten, erstens daß ein solcher Ring nur erkennbar wäre, wenn dabei auch gleichzeitig die richtigen Leuchtbedingungen gegeben wären, und zweitens, daß in dem ionisierten Gase eine beständige Entladung und ein Austausch der Elektrizitätsträger mit den neutralen Molekülen stattfinden muß, also ein stationärer Ruhezustand, wie er obigem Bilde entspräche, kaum eintreten kann. Daß mit Verstärkung des Magnetfeldes ein Umbiegen der Leuchterscheinung an der Glaswandung nach beiden Seiten hin einsetzt, ist bereits erwähnt, ebenso, daß starke Magnetfelder ungünstig wirken, weil augenscheinlich die Partikel zu rasch durch das Feld herausgeschleudert werden, als daß die Leuchterscheinung sich gleichmäßig ausbilden könnte.

Für die Leuchtwirkung möchte ich folgende Erklärung versuchen. Es ist bekannt, daß die Glaswandung solcher Entladungsröhren negative Ladung besitzt, wie ja überhaupt ein Spannungsgefälle zwischen Wandung und Rohrmitte besteht[1]), ferner, daß sekundäre Kathodenstrahlen von der Glaswandung (und nicht nur von ihr) ausgehen, die, wenn ihre Geschwindigkeit auch nicht zur Ionisierung zu führen braucht, doch genügt, um die Moleküle zur Emission besonders des Bandenspektrums zu veranlassen, bei dem ja die Emission durchaus nicht mit Ionisierung verbunden zu sein braucht. (Ich führe nur als Beispiel das Jodfluoreszenzbandenspektrum an, bei dem sicher keine Ionisierung besteht.) Haben wir also eine Gasschicht hervorgerufen durch den Diamagnetismus einer Molekülart in der Röhre, die sich unter dem Einfluß des Magnetfeldes in der Äquatorebene (bei symmetrischer Kugellage) bewegt, so werden bei günstigen Bedingungen die von der Kugelwandung ausgehenden sekundären Kathodenstrahlen die Gasmoleküle zur Emission anregen, ohne daß infolge ihrer geringen Geschwindigkeit in der Gasschicht Ionen von großem $\frac{e}{m}$ erzeugt werden, die ja in die Strombahn hineingezogen werden müßten.

Zum Schluß seien noch einige Erläuterungen zu den auf der Tafel XV abgebildeten Spektra usw. gegeben.

Fig. Ia gibt (ohne spektrale Zerlegung) das Aussehen der positiven Säule im longitudinalen Felde (Magnetfeld horizontal verlaufend) wieder unter Verwendung der Röhre mit der kugelförmigen Erweiterung zwischen den Polen. Die durchbohrten Polschuhe sind einige Zentimeter auseinandergeschoben, so daß man außer dem kugelförmigen Teil noch rechts und links ein Stück der ungeschichteten positiven Säule erkennt. Man sieht, daß in der Kugel der Querschnitt der positiven Säule etwas vergrößert und die Intensität des Leuchtens etwas geringer erscheint. Die Farbe ist rötlich bis orangefarben.

Fig. Ib gibt dieselbe Röhre bei gleichem Stromdurchgang, aber nach Zusammenschieben der Pole bis an die Kugel und erregtem Magnetfeld. Man sieht die positive Säule etwas zusammengezogen und senkrecht zu ihr und dem Magnetfeld die bläulich leuchtende Scheibe im Querschnitt. Die Aufnahmen a und b sind beide auf Hauffultrarapidplatten gemacht, die mit Pinachrom bis ins Rot sensibilisiert sind. Infolgedessen sind die Helligkeitsverhältnisse in den verschiedenen Teilen ganz ähnlich, wie sie dem Auge erscheinen.

Der bläulichweiße „Stromfaden" tritt in der Aufnahme b nicht deutlich hervor, weil die ihn umgebende rotbraune Hülle mit dem 1. Spektrum zu stark auf die Platte mit einwirkt. Auf nur blau empfindlichen Platten ist die Erscheinung viel charakteristischer zu sehen. Die Aufnahmen sind rechtwinklig zur Röhre und dem Felde gemacht.

Fig. IIIa gibt das Spektrum der Röhre bei Ia wieder, wobei der Teil in der Kugel auf den Spalt des wieder rechtwinklig stehenden Spektrographen abgebildet ist. Rechts sieht man die Hauptbanden des 2. Spektrums, links dichtgedrängt die des 1. Spektrums.

Fig. IIa zeigt das Spektrum von Ib (in gleicher Weise auf den Spalt projiziert). Man sieht die langen Linien, die von der diamagnetischen Leuchterscheinung ausgehen, in annähernd gleicher Stärke über die ganze Länge des Spalts gehen. Die Hauptbanden des negativen Spektrums sind deutlich zu erkennen.

Fig. IIb zeigt zum Vergleich das Spektrum der negativen Glimmschicht bei schwachem Strom an einer anderen Röhre aufgenommen und auf den Spalt abgebildet.

1) Salinger, loc. cit.

Fig. IIIb zeigt (in gleicher Weise wie IIIa auf den Spalt projiziert), wie unter dem Einfluß des longitudinalen Magnetfeldes die Verkürzung der Banden in der zweiten Gruppe auftritt, während die der ersten Gruppe nahezu ihre ursprüngliche Länge beibehalten. Die von beigemischtem Quecksilberdampf herrührenden *Hg*-Linien (λ 5461 und λ 4358) zeigen mit und ohne Feld gleiche Länge und Intensität. Das gleiche Bild ergeben die — im Unterschied von den vorigen Prismenspektren — mit dem Gitter aufgenommenen Spektra der Fig. IV, a und c verschieden lange exponiert mit Magnetfeld, b ohne Magnetfeld.

Man sieht auf b, daß die Linien des ersten Bandenspektrums (links), von gleicher Länge sind wie die des zweiten (rechts), während bei a und c die Banden der zweiten Gruppe stark verkürzt und dabei intensiver geworden sind, gegenüber den ziemlich gleich intensiv und lang gebliebenen der ersten Gruppe, entsprechend dem geschilderten Vorgang im Magnetfeld, bei dem sich der bläulich leuchtende „Stromfaden" ausbildet, umgeben von seiner im Lichte der ersten Gruppe leuchtenden braunroten Hülle.

Der Rheinischen Gesellschaft für wissenschaftliche Forschung in Bonn möchte ich auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Aachen, Phys. Institut der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 5. Juli 1919.)

Über das Prinzip der singulären Lösungen.

Von Siegbert Wiesner.

Gewissen Differentialgleichungen wird nicht nur Genüge getan durch das allgemeine, durch Integrationskonstanten charakterisierte Integral bzw. die vollständige, eine willkürliche Funktion enthaltende Lösung, sondern auch durch die singuläre Lösung, die von Integrationskonstanten und willkürlichen Funktionen frei ist. Indem wir uns sogleich zur geometrischen Interpretation wenden, so entsprechen im dreidimensionalen Raume allgemeinen Integralen Scharen von Punktmannigfaltigkeiten derart, daß jede einzelne Kurve oder Fläche durch die Festlegung der Integrationsparameter bestimmt ist, dagegen den singulären Lösungen die jene Scharen Einhüllenden, welche an jedem Individuum der Scharen mit einem Linien- bzw. Flächenelemente teilnehmen. So hat z. B. die Differentialgleichung

$$y^2 y'^2 + y^2 - r^2 = 0$$

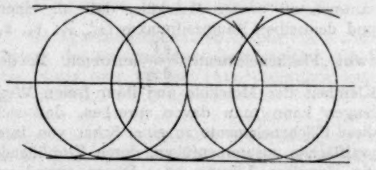
zur allgemeinen Lösung die durch

$$(x-a)^2 + y^2 = r^2$$

dargestellte Schar von Kreisen vom Radius r, deren Mittelpunkte auf der x-Achse liegen. Der singulären Lösung

$$y = \pm r$$

entsprechen die zur x-Achse im Abstande $\pm r$ parallelen, alle Kreise der Schar tangierenden Geraden.



Bekanntlich findet man die singuläre Lösung einer gewöhnlichen Differentialgleichung

$$f(x, y, y') = 0$$

durch Elimination des y' aus ihr und $\frac{\partial f}{\partial y'} = 0$. Notwendig für das Bestehen der singulären Lösung ist somit, daß die Differentialgleichung von höherem als dem ersten Grade in y' ist oder anders gesprochen, daß sie für jeden Punkt im allgemeinen mindestens zwei verschiedene Werte von y' ergibt. Die singuläre Lösung ist dann jener ausgezeichnete Ort von Punkten, für welche die Differentialgleichung zwei gleiche y'-Werte ergibt.

Analog ist die singuläre Lösung der nichtlinearen partiellen Differentialgleichung

$$f(x, y, z, p, q) = 0$$

das Eliminationsresultat aus ihr und

$$\frac{\partial f}{\partial p} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial q} = 0.$$

Ein weites Gebiet der Erscheinungswelt umfaßt Vorgänge, deren physikalische Erklärung uns darauf hinweist, sie mathematisch als singuläre Lösungen darzustellen. Es sind jene Vorgänge, welche durch die Gesamtheit einer großen Menge von zwar diskret aber sehr nahe gelagerten Korpuskeln zustande kommen. Der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen eines Moleküls wird durch allgemeine Integrale der seine Natur beherrschenden Differentialgleichungen dargestellt und ist mit Parametern behaftet, die durch die „Anfangsbedingungen" des Moleküls festgelegt sind. Der raumzeitliche Zusammenhang dieser molekularen Zustandsgrößen aber, oder die einzelnen Individuen aus der Schar des allgemeinen

Integrals bleiben uns für immer verborgen. Wir beobachten bloß, sozusagen makroskopisch, Gesetze, die wohl durch die molekularen Zustandsverknüpfungen bedingt sind, aber frei sind von den von Molekül zu Molekül wechselnden Parameterwerten, die also, falls sie sich aus den Differential- oder Integralgesetzen des Moleküls ableiten lassen, deren singuläre Lösung darstellen. Die notwendige Bedingung der Existenz von singulären Lösungen ist aber gegeben. In der Tat: Sei V die Zustandsgröße des Moleküls, so bedeutet jeder Zusammenstoß zweier Moleküle, daß an einem und demselben Raumzeitpunkte (x_1, x_2, x_3, x_4) zwei „Flächenelemente" $\frac{\partial V}{\partial x_i}$ auftreten. Bei der Kleinheit der Moleküle und ihrer freien Weglängen kann man davon sprechen, daß sich diese Flächenelemente zu einer Schar von Integralflächen zusammenfügen, deren Einhüllende die singuläre Lösung ist. Dieser singulären Lösung muß das „makroskopische" Gesetz des aus den Molekülen zusammengesetzten Körpers entsprechen, wenn immer wir annehmen, daß es durch das Molekulargesetz bedingt ist. Gewährleistet uns also das Molekulargesetz mathematisch auch nur die Notwendigkeit der Bedingungen einer singulären Lösung, so läßt das in Erscheinungtreten des makroskopischen sie auch als hinreichend erkennen.

Die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial V}{\partial t} + H\left(t, q_1, q_2 \cdots q_n, \frac{\partial V}{\partial q_1}, \frac{\partial V}{\partial q_2}, \cdots \frac{\partial V}{\partial q_n}\right) = 0$$

bietet als nichtlineare die notwendige Bedingung der Existenz einer singulären Lösung dar. Ich habe bereits früher gezeigt[1]), daß diese Bedingung auf Gleichungen zwischen Koordinaten und Geschwindigkeiten führt, die in Verbindung mit den Lagrangeschen Gleichungen die beiden Hauptsätze der Wärmelehre ergeben. Der mathematische Weg dabei sind dieselben Eliminationen, die Helmholtz durchgeführt und durch hypothetische zyklische Bewegungen gedeutet hat. Das allgemeine Integral verknüpft Arbeit, Geschwindigkeit und Lage eines einzelnen durch Integrationskonstante charakterisierten Moleküls, welches wir uns hier als inneren Kräften unterliegendes Punktsystem vorstellen. In Erscheinung treten aber nicht diese, sondern die „makroskopischen" oder wie wir von nun an sagen wollen, die „Zustandsgrößen zweiter Art", äußere Arbeit, Temperatur, Entropie einerseits, Arbeit und Wärme andererseits, deren Verknüpfungsgesetz frei ist von den von Molekül zu Molekül wechselnden Parametern. Unser Prinzip berechtigt uns somit, die singuläre Lösung der mechanischen Grundgleichungen als homologen mathematischen Ausdruck der beiden Hauptsätze zu lesen. Dadurch, daß bei uns die atomistische Begründung der Beobachtung und die mathematische Analyse einander parallel gehen, indem beide molekulare Veränderungen (Individuen des allgemeinen Integrals) zugrunde legen und in der singulären Lösung (Gesetz zweiter Art) ein von den Parametern freies Gesetz erkennen, fallen die erkenntnistheoretischen Bedenken weg, die Helmholtz selbst hatte, die thermodynamischen Gesetze durch einen zyklischen Motor, etwa der Art, wie ihn Boltzmann[1]) konstruiert, zu erklären.

Derselben Betrachtungsweise unterliegt die Erscheinung der Selbstinduktion. Die Lagrangeschen, von außen angesetzte Kräfte berücksichtigenden Gleichungen lauten:

$$-P_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_i} + \frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial q'_i}\right).$$

Verstehen wir unter q_1 den von einem Punkt aus gemessenen Abstand auf dem Leiter, unter P_1 die Kraft, die q_1 zu vergrößern strebt, und eliminieren mit Hilfe der Singularitätsbedingungen das q_1 durch die übrigen q_i, so folgt

$$P_1 = \frac{d}{dt} L q_1',$$

wo L eine Funktion der q_i und q_i' $(i \neq 1)$ ist. Die Deutung dieser Gleichung als Gesetz zweiter Art liefert das Gesetz der Selbstinduktion.

Das Huyghenssche Prinzip in seiner ursprünglichen Fassung ist ein Spezialfall unseres allgemeinen Gesetzes, da die Einhüllende der elementaren Wellenflächen sich als singuläre Lösung der die Gestalt der Wellenfläche beherrschenden nichtlinearen Differentialgleichung darstellt. In dieser rein geometrischen Gestalt steht das Prinzip zu der heutigen Theorie, welche die zeitliche Ausbreitung des Erregungszustandes berücksichtigend auf der vierdimensionalen Laplaceschen Gleichung beruht, in demselben Verhältnisse wie die Keplerschen Gesetze zur Newtonschen Theorie der Planetenbewegung.

Auch in die Gastheorie spielt unser Prinzip in bemerkenswerter Weise hinein. Zu dem eigengesetzlichen System von Differentialgleichungen, denen das Korpuskel unterliegt, tritt nämlich als Verteilungsgesetz eines auf alle Kor-

1) Diese Zeitschr. 20, 346ff., 1919.

1) Vorlesungen über Maxwells Theorie, S. 8ff.

puskel ungeordnet verteilten Zustandes x das Fehlergesetz

$$\varphi(x) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}.$$

Die Einhüllende der durch diese Gleichung dargestellten Kurven, welche der singulären Lösung der zugrundeliegenden Differentialgleichung entspricht, wird gewonnen durch Elimination des h mit Hilfe von

$$x = \frac{1}{h\sqrt{2}}$$

d. h, die mittlere Zustandsgröße (mittlerer Fehler) ist die dem Berührungspunkte der Zustandskurve und der Einhüllenden entsprechende Zustandsgröße. Dieser Mittelwert ist aber auch, wie in der Wahrscheinlichkeitstheorie gezeigt wird, gleich der Quadratwurzel aus dem arithmetischen Mittel der Fehlerquadrate $\frac{\Sigma x^2}{n}$. In der Anwendung auf die Gastheorie, wo $x^2 = mc^2$, ist also

$$\overline{mc^2} = \frac{\Sigma m c^2}{n} = \frac{1}{2h^2}$$

die zur Gewinnung der Einhüllenden notwendige Bedingung. Nach unserem Prinzipe kommt $\overline{mc^2}$ die Bedeutung einer Zustandsgröße zweiter Art zu, wogegen die Gastheorie die fundamentale Frage, ob man berechtigt ist, in diesem Mittelwerte eine physikalische Qualität zu sehen, nicht stellt.

Betrachten wir, den modernen Anschauungen folgend, das Körpermolekül als aus „Energieknoten" zusammengesetzt, die inneren Kräften des das Molekül bildenden Systems unterliegen, so gilt jedenfalls für dieses System ein Erhaltungsgesetz, demzufolge der „kinetische Energie-Impulstensor", der eine homogene quadratische Funktion der Ableitungen der Weltkoordinaten nach der Eigenzeit ist,

$$u_i = \frac{dx_i}{ds},$$

vermehrt um den potentiellen, S, der Energiekonstanten a gleich ist:

$$\sum_1^n{}_e \sum_1^4 {}^{ik}\mu^{(e)} u_i^{(e)} u_k^{(e)} + S = a.$$

Als singuläre Lösung ergibt sich sofort:

$$S = a.$$

D. h.: Der Körper verhält sich so, als ob die Moleküle im statischen Gleichgewichte wären. Die Gesamtenergie des das Molekül bildenden Systems tritt als unveränderliche Ladung, die „Masse", eines starren Korpuskels auf.

Wien, im August 1919.

(Eingegangen 15. August 1919.)

Eine genaue Formel für die Sättigungsspannung des Wasserdampfes zwischen 0 und 50° C.

Von Paul Schreiber.

Im logarithmischen Doppelpapier mit 600 mm Länge des Mantissenbereiches, welches ich in der Notiz vom 15. Juni 1919[1]) erwähnt habe, gestaltet sich die Spannungskurve des Wasserdampfes ebenfalls zu einer geraden Linie. Das Gesetz $s = pT^q$ kann aber nicht streng richtig sein. Der Anblick der Kurven in der erwähnten Notiz brachte mich schon auf den Gedanken, daß die Formel

$$\log s = \log s_1 + \log f(T)$$

zum Ziele führen könne. Hierin würden

$$\log s_1 = p + q \log T$$

die Grundform und $\log f(T)$ ein Verbesserungsglied sein. Die Rechnung habe ich mit 26 Koordinatenpaaren von $t = 0^0$ C bis $t = 50^0$ C, also $T = 273^0$ bis 323^0 durchgeführt und dabei als pflichtgetreuer Meteorolog die Zahlen in den „Internationalen meteorologischen Tabellen" (Broch-Regnault) verwendet. Die neuen Zahlen von Scheel und Heuse weichen ziemlich stark von diesen ab. Ich fand folgende Gleichungen:

$$\log s_1 = -7{,}0814 + 17{,}8 \log(10^{-2}\, T)$$
$$\log f(T) = +0{,}0115 - 0{,}0000494\,(T-298)^2$$
$$\log s = -7{,}0699 + 17{,}8 \log(10^{-2}\, T) - 0{,}0000494\,(T-298)^2.$$

In der Tabelle I wurden die Werte für s nach Scheel und Heuse, Broch-Regnault und nach meiner Formel zusammengestellt. Die Differenzen zwischen den Beobachtungsergebnissen steigen bis zu 0,56 mm. Die Differenzen 2—3 wachsen erst von 42° C an sehr stark. Von 0 bis 42° sind sie von derselben Größenordnung wie die Unterschiede der Beobachtungsergebnisse, es wird also zulässig sein, innerhalb eines ziemlich beträchtlichen Temperaturintervalles einfach die Grundform anzuwenden. Berücksichtigt man das Verbesserungsglied, so stellt meine Formel die Werte, aus denen sie abgeleitet worden ist, so gut dar, daß ich sie

1) Diese Zeitschr. 20, 496, 1919.

Tabelle I.

Sättigungsspannung s des Wasserdampfes in mm Hg-Säule.

t^0 C	T	Scheel-Heuse	Broch-Regnault	Schreibers Formel		Differenzen in Hundertstel Millimeter		
				s_1	s			
		1	2	3	4	1—2	2—3	2—4
0	273	4,58	4,57	4,81	4,60	+ 1	— 14	— 3
2	5	5,25	5,27	5,48	5,30	— 2	— 21	— 3
4	7	6,10	6,07	6,23	6,09	+ 3	— 16	— 2
6	9	7,01	6,97	7,08	6,98	+ 4	— 11	— 1
8	281	8,05	7,99	8,05	8,00	+ 6	— 6	— 1
10	3	9,21	9,14	9,13	9,14	+ 7	+ 1	0
12	5	10,52	10,43	10,35	10,42	+ 9	+ 8	+ 1
14	7	11,99	11,88	11,72	11,87	+11	+ 16	+ 1
16	9	13,64	13,51	13,26	13,49	+13	+ 25	+ 2
18	291	15,48	15,33	14,99	15,31	+15	+ 34	+ 2
20	3	17,54	17,36	16,94	17,34	+18	+ 42	+ 2
22	5	19,83	19,63	19,12	19,61	+20	+ 51	+ 2
24	7	22,38	22,15	21,56	22,12	+23	+ 59	+ 3
26	9	25,22	24,96	24,30	24,93	+26	+ 66	+ 3
28	301	28,36	28,07	27,36	28,07	+29	+ 71	0
30	3	31,83	31,51	30,78	31,51	+32	+ 73	— 0
32	5	35,67	35,32	34,61	35,34	+35	+ 71	— 2
34	7	39,91	39,52	38,88	39,55	+39	+ 64	— 3
36	9	44,58	44,16	43,64	44,20	+42	+ 52	— 4
38	311	49,71	49,26	48,95	49,30	+45	+ 31	— 4
40	3	55,34	54,87	54,85	54,90	+47	+ 2	— 3
42	5	61,52	61,02	61,45	61,06	+50	— 4	— 4
44	7	68,28	67,76	68,78	67,78	+52	—102	— 2
46	9	75,67	75,13	76,92	75,12	+54	—179	+ 1
48	321	83,74	83,19	86,00	83,15	+55	—281	+ 4
50	3	92,54	91,98	96,02	91,83	+56	—404	+15

wohl mit Recht eine genaue Formel nennen darf.

Von meinem Standpunkt als Meteorolog aus habe ich keine Veranlassung, die Angelegenheit weiter zu verfolgen, anders ist dies aber vom thermodynamischen Standpunkt aus.

Wie man sieht, lassen sich die Gleichungen folgendermaßen schreiben und ableiten:

$$s = \alpha \cdot \beta^\tau \cdot T^q$$

oder

$$\ln s = \ln \alpha + \tau \ln \beta + q \ln T$$

$$\frac{ds}{dt} = s \ln \beta \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{qs}{T}$$

$$y = \frac{T}{s} \cdot \frac{ds}{dt} = T \cdot \ln \beta \cdot \frac{d\tau}{dt} + q.$$

Hierin sind α ein sehr kleiner, β ein von 1 nur wenig verschiedener Zahlenwert, q der Exponent 17,8 und $\tau = (T - 298)^2$, oder auch eine andere Funktion von T. Über die Funktion y gibt Zeuner in seiner „Technischen Thermodynamik" die aus Tabelle II ersichtlichen Zahlenwerte. Wäre y konstant, so müßte $\beta^\tau = 1$ also $T \cdot \ln \beta \frac{d\tau}{dt} = 0$ und $y = q$ sein, es würde also die Grundform ausreichen. Das ist nahezu bei der Kohlensäure der Fall. Bei allen anderen Dämpfen nimmt y mit steigender Temperatur ab, es muß also entweder $\ln \beta$

Tabelle II.

Die Funktion $y = \frac{T}{s} \cdot \frac{ds}{dt}$.

Gegenstand	Temperatur t		Werte für Y	
	von	bis	von	bis
Wasserdampf . . .	0	200	19,52	9,85
Ätherdampf	0	120	12,50	8,35
Alkoholdampf . . .	0	150	18,10	10,40
Azeton	0	140	16,25	8,38
Chloroform	0	160	14,79	7,65
Chlorkohlenstoff . .	0	160	15,11	8,19
Schwefelkohlenstoff .	0	150	12,48	7,37
Kohlensäure . . .	—30	+30	7,58	6,61
Ammoniak	—40	+40	22,32	11,71
Schweflige Säure . .	—40	+40	25,28	12,59

oder $\frac{d\tau}{dt}$ negativ sein. Für $T = 298^0$ gibt Zeuner bei Wasserdampf $y = 17,743$ an, was von dem Wert q nur wenig verschieden ist.

Die Clapeyronsche Formel liefert als Zustandsgleichung

$$us = \frac{1402 - 1,24\ T}{1 - 0,00001281\ T\ (t - 24)},$$

worin also u das spezifische Volumen in Kubikmetern bedeutet. Für die Dichte des Dampfes bezogen auf atmosphärische Luft erhält man

$$\delta = 2,153\ T \frac{1 - 0,00001281\ T\ (t - 24)}{1402 - 1,24\ T}.$$

Nach diesen Formeln findet man

$T=273^0 \quad t=0 \quad us=1054{,}6=3{,}863\,T$
$\delta=0{,}5573,$

$T=323^0 \quad t=50 \quad us=1012{,}5=3{,}135\,T$
$\delta=0{,}6878,$

Mittel $t=25 \quad us=1033{,}6=3{,}469\,T$
$\delta=0{,}6226.$

Ich möchte aber noch erwähnen, daß die von Zeuner (S. 9) aufgeführte Youngsche Formel meiner Grundform fast genau entspricht, wenn man darin $\alpha=273$ setzt. Die Werte Youngs für die drei Konstanten hat Zeuner nicht angegeben. Ähnlich ist auch die Formel von Rankine.

Ich glaube, die Sache ist es wert, weiter verfolgt zu werden, wobei man aber nicht die ausgeglichenen Zahlen in den Spannungstafeln, sondern die Beobachtungswerte selbst wird zugrunde legen müssen. Hierzu werden die neuen auf 600 mm Mantissenbereich beruhenden Logarithmenpapiere (Marke 370½1—8) sehr gute Diense leisten.

Dresden, am 26. August 1919.

(Eingegangen 31. August 1919.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Der Energieinhalt der Festkörper im Lichte der neueren Forschung.

Von Erwin Schrödinger.

(Schluß.)

§ 22. Die Erwägungen des vorangehenden Paragraphen machen es wünschenswert, die Berechnung von U und C_v aus der Gitterstruktur wirklich exakt, ohne Vernachlässigung der Besonderheiten bei kleiner Wellenlänge, durchzuführen, indem man für jeden der $3n$ Zweige (55) den wahren Zusammenhang zwischen ν und λ einsetzt, jeder Eigenschwingung den Energiewert (14) zuteilt, nach $d\lambda$ (bzw. $d\nu$) und $d\omega$ integriert und über alle Zweige summiert.

Die Rechnung wird in jedem besonderen Fall ziemlich verwickelt, da ν^2 als $3n$-wertige Funktion von λ und den Richtungskosinus der Wellennormale das Wurzelsystem einer Gleichung vom $3n$-ten Grade bildet. Durch einen naheliegenden Kunstgriff Thirrings läßt sich das Problem zwar ganz allgemein für beliebige Strukturen bewältigen, aber die betreffenden Entwicklungen konvergieren leider nur für höhere Temperatur (etwa $C_v \geq 3{,}0$) genügend gut. Die äußerst nötige Entwickelung für tiefe Temperatur, steht derzeit noch aus.

Thirring[1]) hat nach dieser Methode die Alkalihalogenide und Kupfer, Born[2]) das interessante Diamantmodell durchgerechnet. Die Ergebnisse sprechen jedenfalls nicht gegen die Theorie; die ausgesprochen schlechte Übereinstimmung beim Kupfer dürfte durch die mangelhafte experimentelle Kenntnis der Moduln und die unrichtige Wahl der Gitterstruktur verursacht sein. Irgendwelche scharfe Schlüsse lassen sich nicht ziehen, einerseits wegen der eben erwähnten Beschränkung des Temperaturbereichs, anderseits wegen der früher betonten Freiheit, die für die Wahl der Atomkraftparameter auch bei genauer Kenntnis des elastischen Verhaltens noch bleibt.

Besprechung einiger bisher zurückgestellter Fragen im Zusammenhang mit dem Quantenansatz (14).

§ 23. In den §§ 7 und 9—22 haben wir in gedrängter Form darzustellen versucht, wie nach Einführung des Quantenwertes der mittleren Energie (§ 4) für die Freiheitsgrade der Festkörper unsere Vorstellungen von der Struktur ihrer Wärmebewegung sich allmählich der tatsächlich beobachteten Abhängigkeit ihrer thermischen Energie von der Temperatur angepaßt haben.

Dabei wird es dem Leser von Haus aus nicht entgangen sein, daß die Quantenformel (14) den Ausgleich der Boltzmann-Richarzschen Diskontinuität (s. o. § 3) formal vollzieht. Die mittlere Energie einer Koordinate bei gegebener Temperatur wird nach (14) in der Tat um so kleiner, je höher die Frequenz, d. h. je größer ceteris paribus die Kräfte sind, die einer Verschiebung der Koordinate aus der Normallage entgegenwirken. Diese Auffassung hat sich auch für die von Boltzmann als starr angesehenen Freiheitsgrade der zwei- und mehratomigen Gase experimentell bewährt: es ist gelungen für H_2, N_2, O_2 u. a. jenes (hohe) Temperaturgebiet messend zu erreichen[1]), wo

1) H. Thirring, diese Zeitschr. **14**, 867, 1913; **15**, 127, 180, 1914.

2) M. Born, Ann. d. Phys. **44**, 605, 1914. S. a. A. Magnus, Ann. d. Phys. **48**, 983, 1915.

1) N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 732, 1911.

die intermolekulare Schwingung zur Atomwärme allmählich beizusteuern beginnt[1]).

Da die Quantentheorie, von diesem Standpunkt betrachtet, die Weiterbildung jener provisorischen Annahme ist, haben Agglomerationshypothesen, die auf dem Provisorium fußen, neben ihr keinen Platz mehr. Statt von einer Verminderung des Energieinhalts durch Agglomeration könnte man folgerichtig höchstens von einer starken Erhöhung des betreffenden ν- bzw. Θ-Wertes sprechen[2]), doch dürfte, wie wir gesehen haben, bei Festkörpern die explizite Abhängigkeit des Ausdruckes (14) von der Temperatur in allen Fällen ausreichen.

Von fast noch größerer Bedeutung für uns ist Euckens Resultat[3]), der mit H_2-Gas ein (tiefes) Temperaturgebiet erreicht hat, wo noch zwei weitere Freiheitsgrade „abgestorben" sind — offenbar die rotatorischen; unterhalb 50° K verhält sich der Wasserstoff thermisch wie ein einatomiges Gas! Man erklärt sich das so, daß offenbar auch für den Energieinhalt der rotatorischen Freiheitsgrade die Quantentheorie in der einen oder in der anderen Form gelten muß, unter ν die Rotationsfrequenz verstanden[4]). Die anfängliche Kühnheit dieser Annahme verschwindet, wenn man sich klar macht, daß die Planck-Einsteinschen Überlegungen der §§ 4 u. 5 von den dort betrachteten Oszillatoren auf rotierende, starre Dipole ohne wesentliche Änderung übertragbar sind. — Folgende bisher beiseite gesetzten Punkte:

1. Das Fehlen des Rotationseinflusses bei einatomigen Gasen;

2. das scheinbare Fehlen der dritten rotatorischen Koordinate bei H_2, N_2, O_2;

3. das Fehlen des Rotationseinflusses im Festkörper

finden damit ihre gemeinsame Erklärung in der auch durch andere Umstände nahegelegten außerordentlichen Kleinheit des Trägheitsmoments beim Einzelatom.

In der Tat: Die mit einer bestimmten Rotationsenergie verbundene Rotationsfrequenz ist mit der Quadratwurzel aus dem Trägsheitsmoment verkehrt proportional und wird daher, wenn letzteres nur genügend klein ist, schon bei geringer Energieaufnahme so stark anwachsen, daß (14) dann nur mehr einen kleinen Bruchteil von (15) darstellt, ebenso wie bei einer von Haus aus hochfrequenten Koordinate.

Auch hier bildet die Quantentheorie wieder eine Milderung der früher bestandenen gedanklichen Härten:

Nach Boltzmann provisorisch: Die Atome müssen als materielle Punkte gelten, die nur drei Freiheitsgrade besitzen;

nach der Quantentheorie: Es genügt, sie nur von genügend kleinem Trägheitsmoment, sozusagen mit genügender Annäherung als materielle Punkte zu denken.

Wir können hinzufügen, daß anderweitige Schätzungen der verschiedenen Trägheitsmomente mit dieser Auffassung nicht im Widerspruch stehen, ja daß sich zum Teil eine verblüffende Übereinstimmung zeigt[1]).

§ 24. Als ein vernachlässigter Punkt der älteren Theorie wurden am Ende des § 3 noch die interatomaren optischen Freiheitsgrade angeführt. Mit ihnen befaßt sich in anderem Zusammenhang ein ausgebreiteter Zweig der Quantentheorie[2]). Aber auch ohne die Detailvorstellungen der Theorie der Serienspektra heranzuziehen (was uns hier zu weit ab führen würde), ist wohl folgendes klar:

Man braucht nur auch für diese Freiheitsgrade die Quantenformel (14) gelten zu lassen, dann läßt ihre hohe Frequenz auf der einen Seite, der intime mathematische Zusammenhang von (14) mit der Strahlungsformel (11) auf der anderen Seite, verstehen, daß der Beitrag zur Atomwärme solange verschwindend klein bleiben muß, als die Strahlung der betreffenden Frequenz im (optischen) Spektrum des schwarzen Körpers noch nicht merklich vertreten ist[3]).

Der Quantentheorie erscheinen also

1. Der normale Atomwärmewert 6 cal/·°C (nicht ein hohes Vielfaches davon!);

1) Die Schwingungsfrequenz folgt, jedenfalls der Größenordnung nach, richtig aus dem Bohr-Debyeschen Molekülmodell. Vgl. A. Rubinowicz, diese Zeitschr. **18**, 187, 1917 (es handelt sich um die dort mit D_2 bezeichnete Schwingungsform).

2) In diesem Falle käme der Unterschied zwischen (14) und (14a) — die Nullpunktsenergie — in Frage.

3) A. Eucken, Berl. Ber. 1912, S. 141.

4) Auch hier kommt wieder die Nullpunktsenergie in Frage. — Überhaupt ist die Theorie für Gebilde, deren Frequenz stark vom Energieinhalt abhängt, noch nicht zu solcher Zwangsläufigkeit durchgebildet. Wir können darauf hier nicht eingehen, da es sich für die Festkörper um eine Nebenfrage handelt.

1) S. bes. F. Krüger, Ann. d. Phys. (4) **51**, 450, 1916. — L. Flamm, diese Zeitschr. **19**, 126f., 1918.

2) Referate: E. Riecke, diese Zeitchr. **16**, 222, 1915; E. Wagner, diese Zeitschr. **18**, 461, 488, 1917; P. S. Epstein, Die Naturwissenschaften **6**, 230, 1918 (Planck-Jubelheft).

3) Übrigens bleiben gerade die optischen und ultravioletten Schwingungsformen des Atoms im festen Zustand sicher nicht unverändert erhalten. Vermutlich bilden die betreffenden Elektronen den „Kitt" im Gitter. Born ordnet sie — provisorisch — gleich den Atomen, in einer Anzahl einfacher Gitter an, was dazu führt, daß in (64) ebensoviele von den ν-Werten 2. Art ins Ultraviolett fallen. Von den betreffenden E-Gliedern würde das eben im Text Gesagte gelten. — Anm. b. d. Korr.: Siehe jedoch die zu § 21 zitierte Arbeit von Born u. Landé.

2. die triviale Tatsache, daß Körper bei Zimmertemperatur nicht glühen
als Ausfluß ein und derselben Gesetzmäßigkeit.

Es läßt sich also wohl sagen, daß, wer die Quantentheorie einmal akzeptiert hat, an ihre unmittelbarsten Folgen wirklich mit jedem „Augenblick" aufs neue erinnert wird. —

§ 25. Zweifellos noch am wenigsten geklärt ist die Frage nach der Energie der freien Elektronen im Metall. Nach den älteren Theorien (Riecke, Drude) kommt ihnen, wie den Gasatomen, der Äquipartitionswert $\frac{kT}{2}$ zu (pro Freiheitsgrad; also $\frac{3kT}{2}$ pro Elektron). Da ferner ihre Zahl nicht klein sein soll gegen die Zahl der Atome, sollten sie zur inneren Energie und zur Atomwärme merkliche Beträge beisteuern.

Daß das bis zu ziemlich hohen Temperaturen nicht der Fall ist, geht aus den Ergebnissen der vorigen Abschnitte wohl mit Sicherheit hervor[1]). Aber eine Handhabe, um dies aus der Quantentheorie zu verstehen, bietet sich zunächst nicht dar.

Es wäre möglich, daß die Elektronen nur zeitweise „frei", größtenteils aber im Gitter eingebaut sind (Richarz, Königsberger), und daß in letzterem Zustand ihr hoher Frequenzwert sie von der Teilnahme dispensiert[2]). — In Anlehnung an den auffallenden, von Nernst[3]), dann von Kamerlingh-Onnes[4]) festgestellten, von Lindemann[5]) versuchsweise gedeuteten Befund, daß der elektrische Widerstand der Metalle einen merkwürdig parallelen Verlauf mit ihrem Energieinhalt zeigt, hat dann W. Wien[6]) eine Theorie des galvanischen Leitvermögens entwickelt, nach der die Elektronenenergie konstant sein kann; freilich scheint das Wiedemann-Franzsche Gesetz dies nicht zu gestatten[7]).

Der Punkt ist — das muß man eingestehen — noch erheblich störend; um so mehr ist von seiner beharrlichen Verfolgung für den Ausbau der Theorie zu hoffen, in der ja die Stellung der Elektronen im Raumgitter überhaupt noch eine offene, bisher nur notdürftig verkleidete Lücke bildet[1]).

1) Vgl. zu der Frage auch: O. Richter, Diss. Marburg 1908; Ann. d. Phys. **39**, 1590, 1912; **42**, 779, 1913; A. Wigand, diese Zeitschr. **8**, 344, 1907; — J. Königsberger, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 289, 1911.

2) Eine andere Möglichkeit erwähnt F. Skaupy, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 269, 1915.

3) W. Nernst, Berl. Ber. 1911, S. 312.

4) K.-Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 99 u. Nr. 119.

5) F. A. Lindemann, Berl. Ber. 1911, S. 316.

6) W. Wien, Berl. Ber. 1913, S. 184; Vorl. a. d. Columbia-Univ. 1913, S. 29ff. (bei Teubner 1913); s. a. W. H. Keesom, Gött. Vortr. 1913, S. 194.

7) K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. (4) **41**, 27, 1913.

Die Atomwärme bei hoher Temperatur; Ferromagnetica.

§ 26. So oft eine Gruppe von Freiheitsgraden nach der Quantentheorie noch nicht ihren vollen Beitrag zur Atomwärme liefert, muß C_v mit wachsender Temperatur noch weiter wachsen. Denn als Grenzgesetz für hohe Temperatur wird immer Äquipartition verlangt. Daher bilden alle zuletzt angeführten Umstände theoretische Gründe für ein Ansteigen der Atomwärme bei hoher Temperatur über den Dulong-Petitschen Wert $3AR$ hinaus.

Ein weiterer Grund, der ein Abweichen von diesem Grenzwert verursachen kann, liegt in den schon ganz zu Anfang erwähnten Abweichungen der Atomkräfte von der Linearität, die mit zunehmender Amplitude immer fühlbarer werden müssen. Im Gegensatz zu der oben über die Agglomerationstheorien gemachten Bemerkung ist dieser Punkt der älteren Theorien durch die Quantentheorie nicht nur nicht überholt, sondern noch nicht einmal erreicht. Soweit sie bis jetzt vorliegt und im vorigen besprochen wurde, bezieht sie sich, streng genommen, nur auf den Fall des exakt linearen Kraftgesetzes oder, wenn man will, unendlich kleiner thermischer Deformationen. Denn nur dann lassen diese sich in Eigenschwingungen auflösen und nur auf diesen Fall passen unsere Vorschriften für den Energieinhalt (s. o. § 11).

In erster Näherung werden die tatsächlich bestimmt anzunehmenden Abweichungen von der Linearität nur eine langsame Änderung der mittleren Atomkonfiguration[2]) und der (scheinbaren) linearen Atomkraftparameter mit der Temperatur zur Folge haben. Im übrigen wird man wie bisher rechnen können. — Eine zweite Näherung fehlt bis jetzt noch. Möglicherweise tragen die empirischen e-Glieder, welche die meisten Beobachter in großer Nähe des Schmelzpunkts den theoretischen Formeln hinzuzufügen für nötig finden (s. Tab. V: Eis, Zinksulfat[3])),

1) Anm. b. d. Korr.: Sieh hiezu die zu § 21 zitierte Arbeit von Debye u. Scherrer.

2) Bei exakter Linearität wäre keine thermische Ausdehnung vorhanden! — S. P. Debye, Gött. Vorträge 1913, S. 19ff. — M. J. M. van Everdingen, Diss. Utrecht 1914. — Ornstein u. Zernike, Amst. Proc. **19**, 1289, 1304, 1916.

3) S. a. E. Griffiths, Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 561, 1914, und P. Schübel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **87**, 81, 1914, nach denen sich starke Überschreitungen des Normalwerts $3R$ besonders bei den niedrig schmelzenden: *Na, Sn, Bi* vorfinden.

diesem in der Theorie noch nicht berücksichtigten Umstand Rechnung. —

Was das Experiment anlangt, so liefern alle bisher benutzten, und wohl auch alle denkbaren Methoden auch bei höherer Temperatur natürlich stets nur C_p; wegen der schon recht beträchtlichen Größe und unserer unsicheren Kenntnis der $(C_p - C_v)$-Korrektion (s. § 9) gestatten sie nur unsichere Schlüsse auf C_v. Das gilt auch von einer experimentell sehr interessanten, von Corbino[1]) und Pirani[2]) entwickelten Methode, die — der Nernstschen grundsätzlich nahe verwandt[3]) — wahre Atomwärmen von etwa 800^0 bis 1800^0 K zu messen gestattet. Die C_v-Werte, die Corbino angibt (für *Wo* 7,82; für *Pt* 8,32 cal/^{0}C, beides bei zirka 1800^0 K) sind zwar theoretisch durchaus wahrscheinlich; aber umgekehrt, als Beweis für irgendeine theoretische Anschauung, können sie aus dem genannten Grunde nicht gelten.

§ 27. Den einzigen Fall, in dem bedeutende Überschreitungen des Grenzwerts $3AR$ mit Sicherheit nachgewiesen und zugleich mit Sicherheit theoretisch gedeutet sind, bilden die Ferromagnetica (*Fe*, *Co*, *Ni* und Magnetit, Fe_3O_4). Die eigentümliche Erscheinung, die sich hier darbietet[4]), besteht in einem schon bei mittlerer Temperatur ein wenig abnormalen, mit zunehmender Temperatur beschleunigt wachsenden Anstieg von C_p, die z. B. für *Fe* bei etwa 1040^0 K die schwindelnde Höhe von fast $9AR$ cal/^{0}C erreicht. Beim sog. Curieschen Punkt, d. i. jene Temperatur, wo der Ferromagnetismus verschwindet, fällt C_p sprunghaft, beim *Fe* auf etwa $6AR$ cal/^{0}C. Die Art des Anwachsens und die Größe des Sprunges sind von Weiß und Beck[5]) quantitativ aus der Langevin-Weißschen Theorie[1]) des Ferromagnetismus erklärt worden. Nach ihr besitzen diese Körper auch im äußerlich unmagnetischen Zustand eine starke Spontanmagnetisierung (von der Größenordnung der experimentellen Sättigungsmagnetisierung), die der weitgehenden Bevorzugung einer gewissen Richtung seitens der magnetischen Achsen der Moleküle oder Atome entspringt. Unter dem zunehmend „desorientierenden" Einfluß der Wärmebewegung geht die Ausrichtung immer mehr verloren, beim Curie-Punkt verschwindet sie. Die Arbeit, die zum „Herausdrehen" der magnetischen Achsen aus der Vorzugsrichtung nötig ist, ist jener magnetische Anteil der Atomwärme.

Dabei ist die Annahme nötig, daß die zwei Freiheitsgrade, die einer Drehung der magnetischen Achse entsprechen, mindestens bei höherer Temperatur schon mit dem Äquipartitionswert an der Wärmebewegung teilnehmen. Es kann sich also (s. o. § 23) nicht um eine Atomachse, sondern es müßte sich um eine Molekülachse handeln. Damit geraten wir aber in einen gewissen äußerlichen Widerspruch mit der modernen Gittertheorie, die es im Kristall nicht mit Molekülen zu tun haben will.

Man wird den Widerspruch nicht für sehr ernsthaft halten. Immerhin scheint es nötig zu betonen, daß die Spezialtheorie der thermischen Anomalien der Ferromagnetica mit dem früher entwickelten allgemeinen Bild noch nicht völlig in Einklang gebracht ist.

1) O. M. Corbino, Rend. Linc. (5) **19**, (1), 133, 1909; **20**, (1), 223, 1911; **21**, (1), 181, 188, 346, 1912; **22**, (1), 430, 684, 1913; Nuov. Cim. (3) **1**, 389, 1912; (6) **5**, Mai 1913; diese Zeitschr. **11**, 413, 1910; **12**, 292, 1911; **13**, 375, 1912; **14**, 915, 1913. — L. Fabaro, Cim. (6) **9**, 123, 1915. — A. G. Worthing, Phys. Rev. (2) **5**, 340, 1915.

2) M. v. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 1037, 1912.

3) Glühdraht, ohne Kalorimetergefäß, frei im Vakuum, dient selbst a) als Heizdraht b) zur Zuführung der Temperaturänderungsenergie, c) zur Temperaturmessung, d) zur Messung der Temperaturänderung. Der Strahlungsaustausch mit der Umgebung wird natürlich berücksichtigt.

4) Literatur: Pionchon, Ann. Chim. Phys. (6) **11**, 33, 1887 (*Fe, Ni, Co*); Tilden, Phil. Trans. **A**, **201**, 37, 1903 (*Ni*); Harker, Phil. Mag. (6) **10**, 430, 1905 (*Fe*); Oberhoffer, Metallurgie (Zeitschrift f. d. gesamte Hüttenkunde) **4**, 427, 1907 (*Fe*); E. Lecher, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 647, 1907; Wien. Ber. **117** (2a) 111, 1908 (*Fe, Ni*); P. Weiß u. J. Beck, Journal de Phys. (4) **7**, 249, 1908 (*Fe, Ni*, Magnetit); M. v. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 1037, 1912 (*Fe*); s. ferner die Literatur zur Tab. II (*Fe*).

5) Weiß u. Beck l. c. Journ. d. Phys. (4) **7**, 249, 1908.

1) Zusammengefaßt in: P. Weiß, Conférence faite à la Société Française de Physique, Paris, 6. Januar 1912.

(Eingegangen 5. Juli 1918.)

Nachtrag bei der Revision am 7. Juni 1919:

1. Zur Klärung der zuletzt berührten Frage wird die Strukturbestimmung des Magnetits durch W. H. Bragg, Phil. Mag. (6), **30**, 305, 1915 von erheblichem Interesse sein.

2. Die zu Tabelle II mit „K. Onnes 1" zitierte Stelle wird mir erst jetzt im Original zugänglich. Die beiden von Onnes u. Holst in den Intervallen $4^0 26 \rightarrow 6^0 48$ K bzw. $2^0 93 \rightarrow 3^0 97$ K gemessenen C_v-Werte des Quecksilbers fügen sich nicht nur nicht in die (nach den Pollitzerschen Messungen) mit $\Theta = 97^0$ gezeichnete Debye-Kurve ein (sie würden ungefähr $\Theta = 60^0$ verlangen), sondern widerstreiten auch für sich genommen dem T^3-Gesetz. In Tabelle VI eingefügt, würden die beiden Q-Werte um 12 Proz. voneinander abweichen.

BESPRECHUNGEN.

H. Brick, Drähte und Kabel, ihre Anfertigung und Anwendung in der Elektrotechnik. 2. Auflage. 8. 112 S. mit 43 Abbildungen im Text. (A. u. d. T.: Aus Natur und Geisteswelt. 285. Bändchen.) Leipzig, B. G. Teubner. 1919. Pappband. M. 1.90 u. 40% Teuerungszuschlag.

Der Werdegang des elektrischen Leiters wird hier geschildert, und wir lernen, welche Summe von Arbeit aufzuwenden ist, bis aus dem zutage geförderten Erz das Länder verbindende Kabel wird, oder der unendlich feine Spulendraht eines Meßinstrumentes. Wer den heutigen Hochstand der Elektrotechnik nicht als selbstverständlich hinzunehmen gewöhnt ist, sondern sich über ihre Hilfsmittel gern Gedanken macht, der wird das Buch mit Interesse lesen. An Wissenschaft finden wir nur dasjenige ganz kurz erwähnt, was zur Beurteilung der Eigenschaften des Fertigfabrikats unbedingt nötig ist. Leider ist hierbei eine arge Unachtsamkeit mit unterlaufen. Wenn bei Anführung der Selbstinduktion gar nicht erwähnt wird, daß sie von der geometrischen Gestalt des Leiters abhängt, und sich dafür lediglich die Behauptung findet, sie hänge nicht nur von der Frequenz des Stromes, sondern auch vom Material des Leiters ab, so dürfte dies bei dem Physiker ein etwas erstauntes Schütteln des Kopfes hervorrufen. V. Pieck.

H. Egerer, Ingenieur-Mechanik. Lehrbuch der technischen Mechanik in vorwiegend graphischer Behandlung. Erster Band: Graphische Statik starrer Körper. gr. 8°. VIII u. 380 S. m. 624 Abbildungen. Berlin, J. Springer. 1919. M. 14.—

Der Verfasser hat als Repetitor und später als Hochschullehrer reiche Erfahrungen erworben über die Schwierigkeiten, welche den Studierenden der technischen Hochschulen beim Studium der Mechanik entgegentreten und über die Methoden, um dieses Studium zu erleichtern. Diese Erfahrungen weiteren Kreisen nützlich zu machen, ist der Hauptzweck dieses neuen Mechanik-Lehrbuches. Der pädagogische Gesichtspunkt tritt in den außerordentlich zahlreichen Beispielen (238 mit 145 vollständig gelösten Aufgaben) in Erscheinung; er äußert sich aber auch in einer besonders starken Betonung der geometrischen Anschauung, was gerade für den Ingenieur eine Erleichterung bedeutet, da er ohnehin gezwungen ist, sein räumliches Vorstellungsvermögen besonders gut auszubilden. Ob diese Betonung auch für Leser mit anderem Bildungsgang, wie etwa Mathematiker und Physiker, von wesentlichem Vorteil ist, mag allerdings zweifelhaft sein, immerhin wird sie kein Nachteil sein und die sonstigen in der Darstellung und Stoffanordnung liegenden Vorzüge lassen das Buch auch für Nichtingenieure, soweit sie sich eingehend mit graphischer Statik beschäftigen wollen, empfehlenswert erscheinen. Betz.

M. Grübler, Lehrbuch der technischen Mechanik. Erster Band. Bewegungslehre. gr. 8°. V u. 140 S. m. 124 Abbildungen. Berlin, J. Springer. 1919. M. 8.—

Die Gesetze der Mechanik sind auf der Erfahrung begründet. Es kommen dabei aber auch vielfach rein formale Beziehungen zur Anwendung, welche unabhängig von der physikalischen Welt bestehen und deshalb auch keine Erfahrungstatsachen enthalten. Es sind dies z. B. die Beziehungen zwischen Raum- und Zeitgrößen. Der Verfasser hat nun diese über das Gebiet der Mechanik hinaus allgemeingültigen Gesetze in einem besonderen Bande als Bewegungslehre vereinigt und als Grundlage der eigentlichen Mechanik an die Spitze seines Lehrbuches gestellt.

In 14 Kapiteln werden zunächst die Grundbegriffe erörtert, dann die gerade und krummlinige Bewegung eines Punktes und ihre Darstellung in verschiedenen Koordinatensystemen dargestellt. Es folgen dann die Bewegungsgesetze starrer Körper in der Ebene und im Raume, die freie und gebundene Bewegung, die Relativbewegung und zum Schluß ein Ausblick auf die Relativitätstheorie.

Das Buch ist in erster Linie für die Studierenden der technischen Hochschulen bestimmt und berücksichtigt deshalb in seinen Beispielen hauptsächlich technische Aufgaben. Aber diese Rücksicht ist auch nicht kleinlich durchgeführt, wie die kurze Einführung in die Relativitätstheorie zeigt. Bei der allgemeinen Bedeutung des behandelten Stoffes wird das Buch daher auch für Nichttechniker, insbesondere für Physiker eine recht nützliche Lektüre bilden, zumal die Darstellung leicht verständlich ist, was ja bei einem Lehrbuch wesentliche Voraussetzung ist. Betz.

R. v. Mises, Fluglehre. Vorträge über Theorie und Berechnung der Flugzeuge in elementarer Darstellung. kl. 8°. VI u. 192 S. m. 113 Abbildungen. Berlin, Julius Springer. 1918. M. 8.—

Das Buch ist aus Vorträgen hervorgegangen, die der Verfasser teils für Offiziere, teils als publicum für Hörer aller Fakultäten gehalten hat. Es setzt daher im wesentlichen nur solche Kenntnisse voraus, die man sich an höheren Schulen erwirbt.

Nach einem kurzen historischen Überblick über die wichtigsten Fortschritte in der Entwicklung der Flugtechnik bringt der Verfasser ein allgemeines Kapitel über Luftkräfte: Luftdruck, Luftdichte, Staudruck und ähnliche Begriffe werden erläutert und ihre Abhängigkeit von äußeren Umständen, insbesondere von der Höhe über dem Boden wird klargelegt. Weiter werden die Luftwiderstandsgesetze und die Formeln dafür besprochen sowie die Einflüsse erläutert, von denen die Beiwerte abhängen. Das zweite Kapitel handelt von der Tragfläche. Darin bringt der Verfasser die flugtechnisch wichtigsten Eigenschaften der Flügel, ihre übliche graphische Darstellung und ihre Abhängigkeit von der Profilform und vom Grundriß. Im Anschluß daran wird der Zusammenhang der Fluggeschwindigkeit und der erforderlichen Zugkraft mit den Flügeleigenschaften auseinandergesetzt. In ähnlicher Weise wie die Tragfläche sind in den beiden folgenden Kapiteln die Luftschraube und der Motor behandelt. Im 5. Kapitel wird das Zusammenwirken von Tragfläche, Luftschraube und Motor und die übersichtliche Darstellung der dabei auftretenden Fragen erläutert. Im folgenden Kapitel wird das beim Flugzeug besonders wichtige und schwierige Gebiet der Steuerung, Stabilität und Stabilisierung behandelt und schließlich im letzten Kapitel noch das Wichtigste über den Ab-

flug, die Landung und die Navigation der Flugzeuge gesagt.

Die Fluglehre von Mises wird von sehr vielen freudig begrüßt werden; denn die bisherige flugtechnische Literatur ist teilweise für einen verhältnismäßig sehr engen Leserkreis geschrieben; soweit sie sich aber an einen weiteren Kreis wendet, geht sie meist wieder nicht tief genug auf die grundlegenden Fragen ein. Im vorliegenden Buche hat es der Verfasser verstanden, einen glücklichen Mittelweg zu finden: Er behandelt alle einigermaßen wichtigen Aufgaben mit ausreichender Gründlichkeit, er geht auch den auftretenden Schwierigkeiten nicht aus dem Wege, sondern sucht sie dem Leser nach Möglichkeit überwinden zu helfen. Man ist beim Lesen angenehm überrascht durch die Klarheit, mit welcher der immerhin schwierige Stoff dargestellt ist. Dazu kommt noch die beherrschende Sachkenntnis, mit welcher die zahlreichen Einzelprobleme des umfangreichen Gebietes behandelt werden, die durchaus auf der Höhe der modernen Forschungsergebnisse steht. Trotzdem ist aber die Darstellung so, daß man ohne erhebliche Vorkenntnisse den Ausführungen folgen kann; allerdings ist dazu, besonders für den Nichtfachmann, eine nicht unerhebliche geistige Mitarbeit erforderlich, um in das fremde Gebiet mit zahlreichen neuen Begriffen und Überlegungsformen einzudringen. Auf jeden Fall kann man allen denen, die sich vom wissenschaftlichen Standpunkt aus für das Flugwesen interessieren, das Buch als eines des besten sehr empfehlen. Betz.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Frankfurt a. M. Dr. A. Landé für theoretische Physik, an der Technischen Hochschule München Dr. Ing. Heinrich Lüders für Chemie und Technologie der Lebensmittel mit besonderer Berücksichtigung ihrer physikalischen Chemie.

Ernannt: Aktuar cand. rent. Arnfinn Palmström zum a. o. Professor der Versicherungstechnik an der Universität Kristiania, der a. o. Professor der Chemie an der Universität Zürich Dr. Paul Karrer zum ord. Professor ebenda, Dr. Heinrich Wigge zum Dozenten für Physik und Funkentelegraphie am Polytechnikum in Köthen, die a. o. Professoren an der Universität Rostock Dr. Richard Störmer (Chemie) und Dr. Rudolf Weber (Mathematik) zu ord. Honorarprofessoren daselbst, der a. o. Professor für Beleuchtungsindustrie an der Technischen Hochschule Wien Dr. Hugo Strache zum ord. Professor ebenda, der Privatdozent an der Universität Jena Dr. Friedrich Schulz zum a. o. Professor für Physiologische Chemie ebenda, Professor Dr. W. Olbrich zum a. o. Professor der darstellenden Geometrie an der Hochschule für Bodenkultur in Wien, der a. o. Professor an der Universität Marburg Dr. Alfred Thiel zum ord. Professor für physikalische Chemie ebendaselbst.

Verliehen: Dem Lektor der praktischen Vermessungskunde an der Universität Münster Georg Schewior und dem Lektor für Photographie an der Universität Halle Dr. Wilhelm Thiem der Titel Professor, dem Privatdozent der Chemie an der Universität Kiel Dr. Karl Joh. Freudenberg und dem Privatdozent für Physikalische Chemie an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Walter Fraenkel der Titel Professor.

Berufen: Der ord. Professor für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Ing. Ludwig Binder zum ord. Professor für Elektromaschinenbau an der Technischen Hochschule Dresden.

Nobelpreise: Für Physik 1918: Geh. Regierungsrat ord. Professor der Physik an der Universität Berlin Dr. Max Planck; für Physik 1919: ord. Professor der Physik an der Universität Greifswald Dr. Johannes Stark; für Chemie: Geh. Regierungsrat Professor Dr. Fritz Haber, Direktor des Kaiser-Wilhelms-Instituts für physikalische Chemie.

Gestorben: Der frühere a. o. Professor der Chemie an der Universität Basel Dr. Christoph Friedrich Goppelsröder, der Privatdozent für darstellende und projektive Geometrie an der Technischen Hochschule Wien Professor Dr. O. Danzer, der ord. Professor für höhere Analysis und Integralrechnung an der Universität Pisa Dr. Ulisse Dini, der frühere ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Darmstadt Geh. Hofrat Dr. Friedrich Graefe, der wissenschaftliche Sekretär der Société scientifique de Bruxelles Professor Dr. P. Mansion in Gent, der ord. Professor für Chemie an der Universität Zürich Dr. Alfred Werner.

Angebote.

Für das **Radium-Institut** der **Bergakademie** zu **Freiberg** i. S. wird ein junger promovierter Physiker oder Physiko-Chemiker als

Assistent

gesucht. Angebote mit Lichtbild und Lebenslauf sind an das genannte Institut zu richten.

Assistent

wird für das **Physikalische Institut** des **Friedrichs-Polytechnikums Cöthen städt. Gewerbe- u. Handelshochschule** zum 1. Januar 1920 gesucht.

Cöthen, Anhalt, im November 1919.

Der Studiendirektor: Prof. Dr. **Foehr.**

Gesuche.

Physiker, Dr. phil.,

energische Kraft, mit hoher techn. Befähigung, langer Hochschul-, Behörden- u. Firmen-Praxis, bes. eingearbeitet in drahtl. Tel. sowie Kabeltechnik, z. Z. in Industrie in leit. Stellg. **sucht neuen Wirkungskreis.** Ev. Beteiligg. mit eig. Kapital. Gefl. Angebote unter **S. H. 554** an den Verlag der Physikalischen Zeitschrift (S. Hirzel) in Leipzig, Königstraße 2 erbeten.

Für die Schriftleitung verantwortlich Professor Dr. Peter Debye in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.